



PROYECTO FIN DE CARRERA

“ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA MEDIANTE TRATAMIENTOS MECÁNICOS Y TÉRMICOS EN UNA ALEACIÓN FERROMAGNÉTICA DE Ni-Mn-Ga. CORRELACIÓN CON LA EVOLUCIÓN DE SUS PROPIEDADES FUNCIONALES”

Departamento de Física

Alumno: Borja Anaut Ezquer

Tutores: Vicente Sánchez-Alarcos Gómez

Vicente Recarte

Pamplona, 24 de Junio de 2013

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	4
1.1. Introducción a las aleaciones con memoria de forma.....	4
1.2. La transformación martensítica.....	6
1.3. Propiedades de las aleaciones con memoria de forma.....	10
1.3.1. Efecto memoria de forma.....	11
1.3.2. Súper-elasticidad.....	12
1.3.3. Efecto memoria de forma magnética.....	14
1.4. Aleaciones NiMnGa.....	16
1.4.1. Aleaciones Heusler.....	17
1.4.2. Fases de alta temperatura.....	18
1.4.3. Carácter ferromagnético.....	18
1.4.4. Composición.....	19
1.4.5. Orden atómico.....	20
1.4.6. Propiedades mecánicas.....	20
1.5. Objetivos.....	21
2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	23
2.1. Elaboración, preparación y molienda.....	23
2.1.1. Sierras.....	23
2.1.2. Horno de arco.....	24
2.1.3. Horno vertical.....	25
2.1.4. Mortero de Ágata.....	27
2.1.5. Lijado.....	28
2.2. Caracterización de la muestra.....	28
2.2.1. Análisis micro-estructural.....	28
2.2.1.1. Microscopio Óptico.....	28
2.2.1.2. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	30
2.2.1.3. Difractómetro de Rayos X.....	31
2.2.2. Análisis termo-magnético.....	34
2.2.2.1. Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).....	34
2.2.2.2. Magnetómetro SQUID.....	36
3. ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN.....	38
4. ESTUDIO EXPERIMENTAL.....	52
4.1. Efecto de la molienda mecánica en la transformación martensítica.....	52
4.2. Estudio de los procesos de recovery a alta temperatura. Influencia sobre la transformación martensítica.....	63

4.3. Estudio en detalle del proceso de recovery de la microestructura a alta temperatura.....	74
5. CONCLUSIONES.....	95
6. BIBLIOGRAFÍA.....	97

1. INTRODUCCIÓN

En este proyecto se va a estudiar la influencia de la deformación en las propiedades de las aleaciones con memoria de forma en el sistema Ni-Mn-Ga. Con el objetivo de una mejor comprensión del proyecto, es necesaria una introducción a las características y propiedades más importantes de este tipo de aleaciones.

1.1. INTRODUCCIÓN A LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Las aleaciones que presentan el efecto memoria de forma están integradas dentro de los llamados ‘materiales inteligentes’. Se consideran materiales inteligentes aquellos que tienen la capacidad de cambiar sus propiedades físicas y estructurales de un modo reversible y controlable en respuesta a un estímulo externo concreto. Las aleaciones con memoria de forma, SMA (del inglés, Shape Memory Alloys), son aleaciones metálicas que, después de una deformación, vuelven a su forma original cuando se someten a diversos estímulos externos. Los mismos materiales, dentro de un determinado rango de temperatura, pueden ser deformados hasta un 10%, volviendo a recuperar su forma inicial al ser descargados.

El mecanismo subyacente en el cambio de forma que experimentan las aleaciones con memoria de forma ante variaciones de temperatura, tensiones mecánicas o campos magnéticos, es una transformación de fase estructural denominada *transformación martensítica*. Esta transformación se produce en otros muchos materiales (aceros, metales puros, cerámicos, etc.), pero el carácter termo-elástico que presenta en las SMA otorga unas propiedades únicas a este tipo de materiales. Se trata de una transformación reversible entre dos fases sólidas, que da lugar a diversas propiedades termo-mecánicas, como pseudo-elasticidad, memoria de forma, súper-elasticidad o alta capacidad de absorber vibraciones (amortiguamiento). Estas propiedades termo-mecánicas son consecuencia del movimiento de los dominios cristalinos o variantes formados durante la transformación martensítica [1-3]. Todo ello hace que estas aleaciones resulten especialmente atractivas, tanto por sus posibles aplicaciones prácticas como por su posible contribución al avance que su estudio puede aportar a la física del estado sólido. En los últimos años el interés comercial en las aleaciones con memoria de forma (SMA) ha crecido notablemente debido al amplio rango de funciones que pueden cumplir en el campo de la medicina, la odontología y las aplicaciones electrónicas. Se usan como sensores o actuadores, y se aplican también en robótica, industria o ingeniería.

El descubrimiento de alguna de estas propiedades en aleaciones de Au-Cd y Cu-Zn [4,5] a principios del siglo XX propició que se produjeran numerosos estudios, teóricos y experimentales, que conllevaron grandes avances en el conocimiento de los fundamentos de la transformación martensítica, y que culminaron en 1962 con el desarrollo de una aleación casi estequiométrica de Ni-Ti, que poseía unas propiedades mecánicas óptimas. La capacidad de recuperación de grandes deformaciones y la buena

estabilidad ante el ciclado de esta nueva aleación, bautizada como Nitinol (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory) [6], permitió por fin el desarrollo de dispositivos prácticos basados en SMA. Este descubrimiento aumentó considerablemente el interés por estos nuevos materiales, lo que motivó un gran número de estudios sobre su comportamiento mecánico y sus posibles aplicaciones a la vez que desencadenó la búsqueda de nuevas aleaciones con mejores propiedades que el Nitinol. Pese a que en la actualidad se conocen un gran número de aleaciones que presentan transformación martensítica termo-elástica, las excelentes propiedades mecánicas del Nitinol, así como su bio-compatibilidad y su elevada resistencia a la corrosión, hace que todavía hoy, tras décadas de búsqueda, sea la aleación más extendida y comercializada.

Por otra parte, se ha descubierto recientemente que las aleaciones que presentan transformación martensítica y además son ferro-magnéticas, llamadas *aleaciones con memoria de forma ferro-magnética (del inglés, FSMA)*, pueden presentar ciertas características especiales como consecuencia del acoplamiento de sus propiedades estructurales y magnéticas. Por ejemplo, se ha descubierto que en algunas aleaciones cuya temperatura de transformación es inferior a la temperatura de Curie, es posible llegar a una gran deformación macroscópica como consecuencia de la aplicación de un campo magnético sobre ella, debido a la redistribución de dominios cristalinos. Se trata de un fenómeno magneto-mecánico, conocido como ‘deformación inducida por campo magnético (MFIS)’, que abren la puerta a un nuevo tipo de controladores-actuadores magnéticos capaces de trabajar a altas frecuencias y sin variación de la temperatura externa. Otra característica importante que tiene este tipo de aleaciones como consecuencia de la estructura cristalina y las propiedades magnéticas, es el hecho de que las fases de alta temperatura y de baja temperatura presentan diferentes características magnéticas. Como consecuencia de esta diferencia, la aplicación de un campo magnético en las proximidades de la transformación martensítica puede provocar un gran cambio de entropía magnética, obteniendo un efecto magneto-calórico. Por esta razón, las aleaciones ferro-magnéticas también pueden usarse como componentes de sistemas refrigeradores.

El descubrimiento de las aleaciones con memoria de forma ferro-magnéticas (FSMA) se produjo en el año 1996, cuando Ullakko et al. demostraron las nuevas particularidades que este tipo de aleaciones presentaban mediante un mono-cristal compuesto de Níquel, Manganeso y Galio, sistema que se estudia en el presente proyecto [7].

Las FSMA sufren el efecto memoria de forma bajo la aplicación de un campo magnético presentando grandes elongaciones, aproximadamente del 6%, pudiendo llegar al 10%. La gran capacidad de deformación, así como el hecho de que se pueda producir mediante la aplicación de un campo magnético, hace que las FSMA sean de gran interés para aplicaciones tecnológicas.

1.2. LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

El término '*martensita*' fue utilizado por primera vez por Floris Osmond en 1895, en honor al metalúrgico alemán Adolf Martens, para una nueva fase micro-estructural encontrada en los aceros tras un proceso de templeado [8]. En principio se utilizó la expresión *transformación martensítica* para referirse a la transformación por la cual se producía la martensita en el acero, pero con el tiempo se generalizó, para así referirse con esa expresión a todas aquellas transformaciones con características similares a la del acero.

La transformación martensítica se define como una transformación estructural sólido-sólido entre dos fases con diferente estructura cristalográfica, en la que no existe difusión atómica (es decir, displaciva), siendo una transformación de primer orden acompañada por una deformación de red homogénea por un mecanismo de cizalla de planos atómicos. El hecho de que se trate de una transformación displaciva significa que no se produce rotura de enlaces atómicos, por lo que los desplazamientos atómicos son coordinados y tienen lugar en distancias menores que las interatómicas, con lo que la nueva fase mantiene el grado de homogeneidad composicional y orden atómico de la fase inicial [9]. Debido a que no existe migración atómica, la transformación es independiente del tiempo y el movimiento de la inter-fase es muy rápido, estando limitada la velocidad de la inter-fase por la velocidad de propagación del sonido en el material. Otra característica importante debido al carácter displacivo de la transformación martensítica es el hecho de que ésta puede tener lugar a muy bajas temperaturas, donde no es posible que se produzca proceso alguno de difusión [10].

La transformación martensítica se produce entre dos fases, una fase de alta temperatura, denominada *austenita*, y una fase de baja temperatura y menor simetría cristalina denominada *martensita*. Puesto que se trata de una transformación de primer orden, la transformación martensítica conlleva un cambio de entalpía que provoca la liberación de calor, un cambio de volumen, histéresis térmica, y la coexistencia de las fases de alta y baja temperatura en el intervalo de temperaturas en el que se da la transformación [11].

Si describimos la transformación martensítica desde el punto de vista cristalográfico, podemos apreciar dos procesos:

- Deformación homogénea de la red cristalina
- Cizalladura invariante de la nueva red

La deformación homogénea de la red es el proceso con el cual pasamos de una estructura totalmente austenítica a una completamente martensítica, mediante la cizalladura de determinados planos atómicos de la fase austenítica [12]. Esta deformación del material implica la aparición de energías elásticas y superficiales en la zona transformada que pueden condicionar la transformación, pudiendo incluso llegar a detenerla. Para acomodar la nueva estructura y minimizar las energías producidas por

las deformaciones es necesario el segundo proceso, una deformación de la nueva red mediante un proceso de cizalladura invariante. Este es un proceso de acomodación, sin cambio de estructura, que se puede producir por dos mecanismos distintos, por deslizamiento o por maclado [13,14], como se muestra en la figura 1.1.

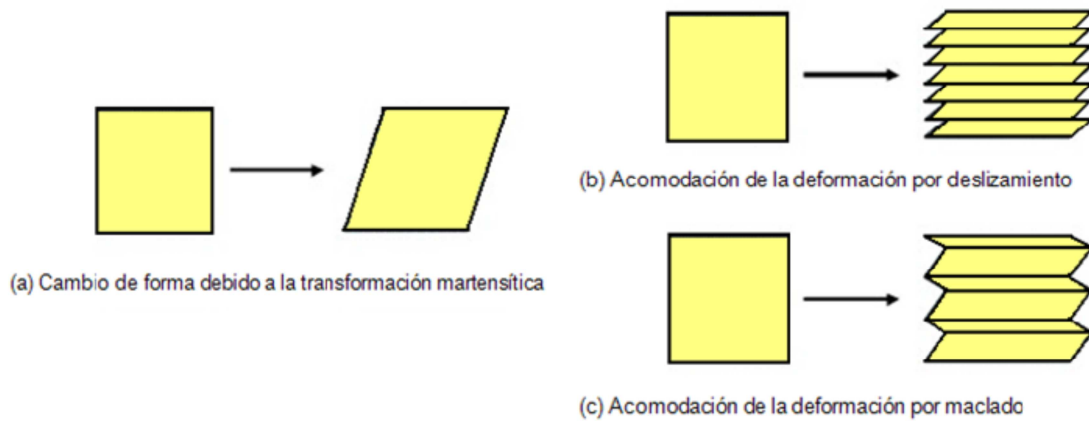


Figura 1.1: Representación de los dos mecanismos de acomodación.

Como los desplazamientos atómicos son menores que la distancia interatómica, las inter-fases entre austenita y martensita son coherentes y están constituidas por un plano que permanece invariante (ni deformado, ni rotado) durante la transformación, y que se denomina *plano invariante* o *plano de hábito* [15].

En ambos casos lo que se consigue es mantener la forma macroscópica. La diferencia entre estos dos mecanismos es el hecho de que el deslizamiento es un proceso permanente (se produce rotura de enlaces), mientras que el maclado puede acomodar cambios de formas de un modo reversible. Para que se dé la memoria de forma de un modo significativo, la acomodación debe ser completamente reversible, por lo tanto el maclado será el proceso de acomodación predominante. En la figura 1.2 podemos ver una ilustración de los dos mecanismos de acomodación.

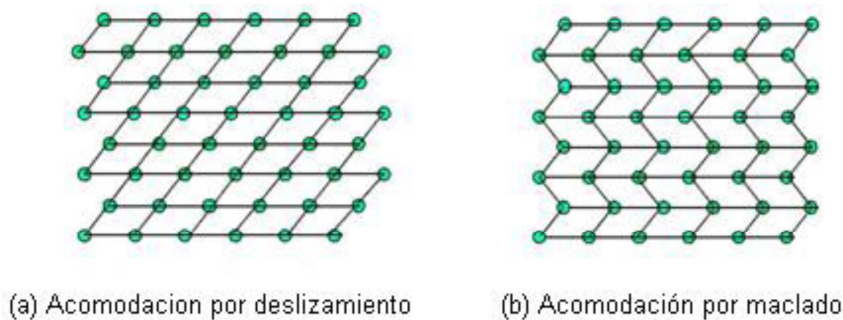


Figura 1.2: Representación de los mecanismos de acomodación. En deslizamiento (a), microestructura es dañada irreversiblemente. En maclado (b), la acomodación es reversible, pero no se pueden alcanzar cambios de volumen sustanciales.

Como se ha visto anteriormente, el maclado juega un papel fundamental en el efecto memoria de forma [14,16]. Como se puede observar en la figura 1.2, la acomodación por deslizamiento requiere que los enlaces atómicos se rompan, mientras que la acomodación por maclado no precisa de esta rotura, los enlaces siguen intactos. Algunas propiedades de estas fronteras son que tienen una energía muy baja y son relativamente móviles, por tanto la estabilidad de la fase martensítica no se ve afectada por el número o localización de estas fronteras.

Si aplicamos un esfuerzo a la estructura acomodada por maclado (b), las fronteras de maclado se moverán cómodamente en la dirección que se acomode mejor a la tensión aplicada (figura 1.3), las variantes orientadas a favor del esfuerzo aplicado crecerán a expensas de las demás. La consecuencia de mover una frontera de maclado es convertir una variante en otra. Esta variante será más favorablemente orientada a la tensión aplicada, y en el caso ideal se obtendrá una única variante si el esfuerzo aplicado es lo suficientemente grande

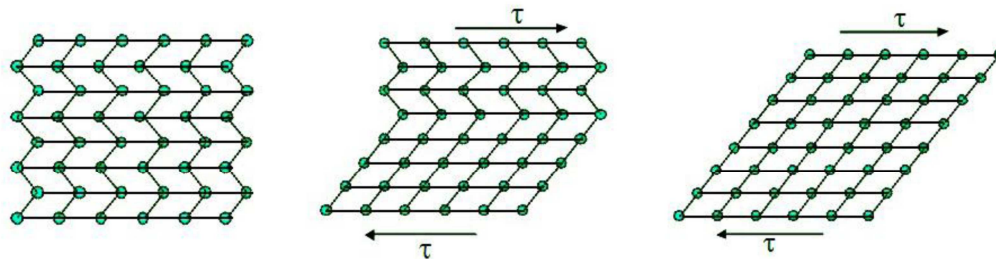


Figura 1.3: Representación de la variación de las fronteras de maclado ante la aplicación de una tensión de cizalladura.

La frontera de maclado es un plano especular: si nos situamos en la frontera, la visión en una dirección es especular con respecto a la otra. Los átomos situados en esa frontera ven el mismo número y tipo de enlaces en ambas direcciones. Esto se aprecia claramente en la figura 1.4:

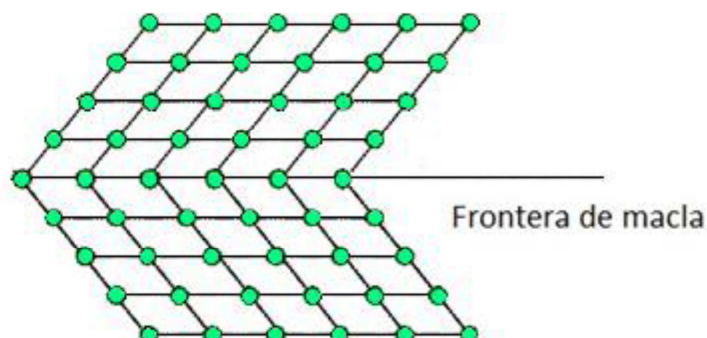


Figura 1.4: Representación de una frontera de maclado. Los átomos de la frontera están enlazados de forma muy similar a aquellos que no lo están, teniendo el mismo número de átomos vecinos. Por este motivo las fronteras de maclado tienen una energía de inter-fase muy baja y son muy móviles.

Si la variación entre las redes cristalinas de las fases austenita y martensita es mínima y la acomodación de la nueva fase no produce deformaciones irreversibles, entonces es posible considerar la transformación martensítica como totalmente reversible. Como se ha dicho anteriormente, la acomodación por maclado ha de ser la predominante para que el proceso sea reversible, y puede facilitar la acomodación de las deformaciones propias de la transformación martensítica si los módulos elásticos de las fases son pequeños y su límite elástico es elevado.

Por tanto, si se cumplen estas condiciones, la deformación producida en la fase martensítica se puede recuperar totalmente al calentar hasta la fase austenítica mediante la transformación inversa.

A esta transformación se le denomina transformación martensítica *termo-elástica*, que se caracteriza por producirse mediante un crecimiento continuo de la fase martensítica durante el enfriamiento y por el hecho de que la acomodación de la fase martensítica en el cristal no lleva consigo una deformación plástica irreversible, lo que hace que se pueda considerar la transformación como totalmente reversible. Esta transformación es la que se da en las SMA [17]. Para que se produzca este tipo de transformación es preciso que la diferencia entre los parámetros de red de las estructuras de alta y baja temperatura no sea muy grande. En este tipo de transformaciones martensíticas la estructura martensítica se forma por nucleación y crecimiento al enfriar. Al enfriar continúan nucleando y creciendo nuevas placas de martensita que dejarán de hacerlo en el momento en el que se interrumpe el enfriamiento. La transformación continuará cuando se reanude el enfriamiento. Al calentar se produce la transformación inversa con el retroceso de las inter-fases austenita-martensita formadas en la transformación directa, desapareciendo las placas de martensita en orden inverso al de su formación. Así, la estructura austenítica es recuperada en la transformación inversa, recuperando a su vez la orientación original. Este tipo de transformación es la causa de las peculiares características de las SMA.

Desde un punto de vista macroscópico, podemos caracterizar la transformación mediante las temperaturas de formación de las distintas fases. La transformación directa (austenita-martensita) se produce al enfriar, y comienza a una temperatura M_s (Martensite Start) y finaliza a una temperatura M_f (Martensite Finish), cuando la totalidad de la fase austenítica se ha transformado en fase martensítica. La transformación inversa ocurre al calentar, y comienza a una temperatura A_s (Austenite Start) y finaliza a una temperatura A_f (Austenite Finish), donde toda la fase martensítica se ha transformado en fase austenítica. Esto se puede apreciar claramente en la figura 1.5:

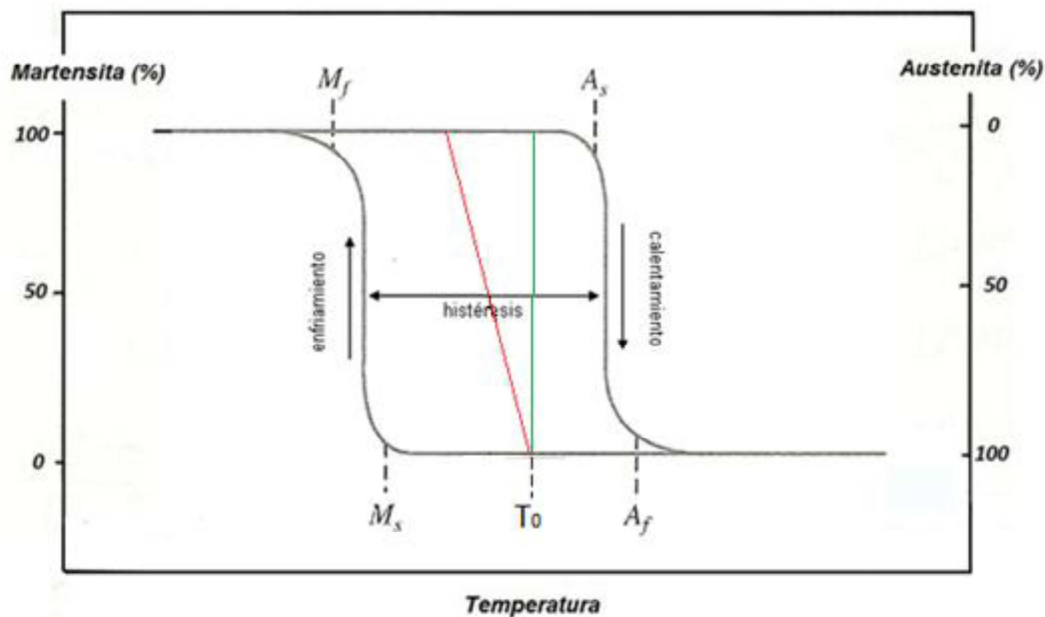


Figura 1.5: Fracción de fase transformada en función de la temperatura para una SMA en los casos: sin término elástico ni disipativo (—), con energía elástica pero sin término disipativo (—) y proceso real, con términos elásticos y disipativos (—).

En la figura 1.5 pueden apreciarse claramente tres casos distintos:

- El ideal, sin términos elásticos ni disipativos, donde la transformación tendría lugar a una temperatura exacta T_0 (temperatura de equilibrio).
- Si se tiene en cuenta la presencia de un término elástico, la transformación se producirá en un intervalo de temperaturas, en vez de en una exacta, pero el camino de la directa y la inversa será el mismo.
- El caso real, donde además del intervalo de temperaturas producido por los términos elásticos, aparece una histéresis provocada por la pérdida de energía en los procesos disipativos.

En la figura también podemos apreciar que la transformación martensítica directa e inversa no se superponen debido a la histéresis que acompaña la transformación, que se suele caracterizar por el ancho de histéresis. Por ello siempre se cumple que $A_s > M_f$ y $A_f > M_s$. La magnitud del ancho de histéresis depende de la aleación, pero normalmente oscila entre 20-40°C para SMA.

1.3. PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

En las aleaciones con memoria de forma el carácter reversible de la transformación martensítica, así como la elevada movilidad de las interfaces entre las distintas variantes, confieren a estos materiales unas peculiares propiedades termo-magneto-mecánicas, entre las que podemos destacar el efecto memoria de forma, la súper-

elasticidad, el efecto goma o el efecto memoria de forma magnética, que los convierten en unos materiales muy especiales.

1.3.1. Efecto memoria de forma

La aplicación de un esfuerzo mecánico sobre la fase martensítica de una aleación con memoria de forma provocará una deformación del material en el sentido del esfuerzo externo aplicado, debido a la deformación elástica de la martensita y al crecimiento de las variantes orientadas favorablemente al esfuerzo externo. En el momento en el que cese el esfuerzo mecánico, la deformación persistirá. Pero si, una vez deformado el material, se calienta hasta una temperatura superior a A_f (Austenite Finish), se producirá la transformación martensítica inversa y, con ella, la recuperación de la estructura cristalina y orientación iniciales de la fase austenítica, lo que supone la recuperación de la forma original. Este proceso de recuperación, mediante calentamiento, de la forma original de un material que ha sido deformado se denomina *Efecto memoria de forma simple (SME)* [11]. Para conseguir totalmente la recuperación de la forma original el esfuerzo aplicado no debe producir deformación plástica y la transformación martensítica ha de ser totalmente reversible.

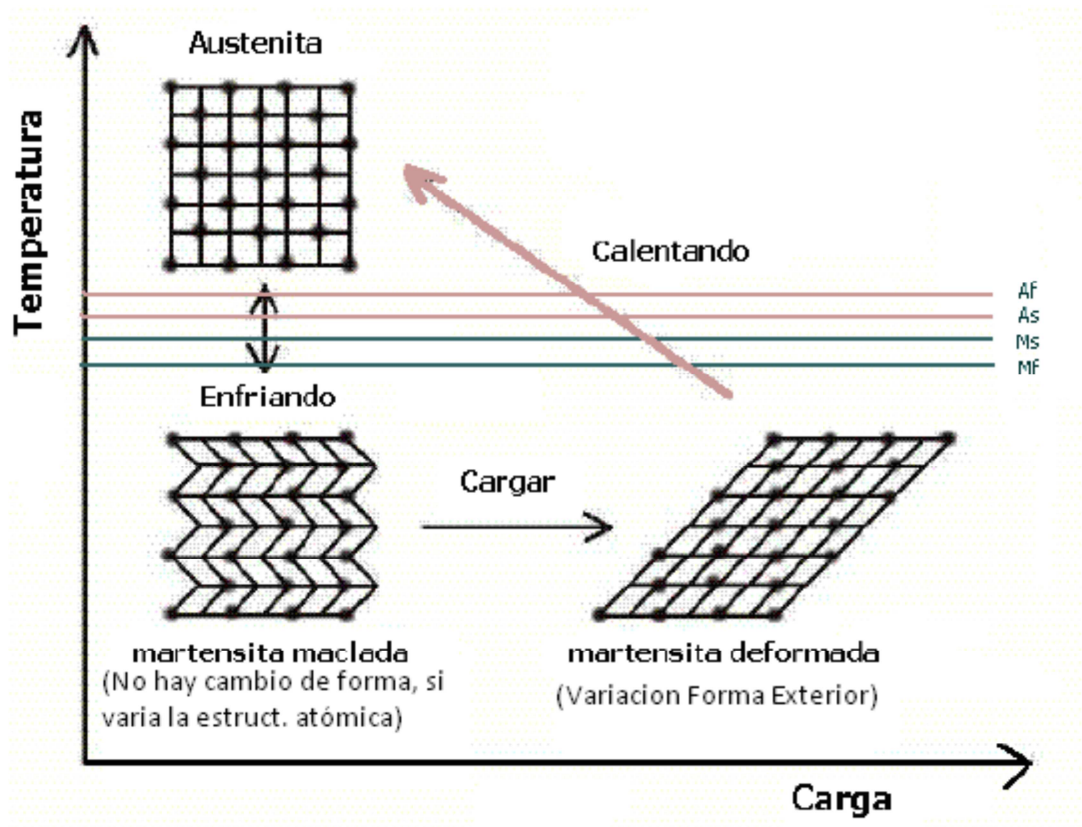


Figura 1.6: Representación gráfica del efecto memoria de forma simple, mediante la variación de temperatura y la aplicación de un esfuerzo externo.

El efecto de memoria de forma simple se ilustra en la figura 1.6. A temperaturas mayores que A_f , el material se encuentra en fase austenítica. Al enfriar por debajo de M_s se produce la transformación martensítica directa, la cual no produce un cambio de

forma macroscópica debido al proceso de auto-acomodación de la fase martensítica. Una vez alcanzada una temperatura inferior a M_f , aplicamos un esfuerzo mecánico que deforma el material debido al crecimiento de las variantes orientadas favorablemente al esfuerzo externo. Al cesar el esfuerzo mecánico persiste una deformación residual. Si aumentamos la temperatura por encima de A_f , se produce la transformación martensítica inversa, y desaparece la deformación del material y se recupera la estructura original. Esta recuperación de la forma inicial mediante calentamiento, a través de la transformación martensítica inversa también puede darse en algunas transformaciones martensíticas no termo-elásticas, si bien el grado de recuperación de la forma original es mucho menor, lo que limita sus aplicaciones prácticas.

La nucleación de martensita en la aleación se produce de forma no homogénea. Por lo tanto, la creación de sitios preferenciales de nucleación, como defectos de red o precipitados, puede llegar a determinar la secuencia de aparición de la martensita. La creación controlada de estas zonas de nucleación, así como el anclaje de las mismas (procesos de educación o entrenamiento), puede posibilitar el control del proceso de la transformación martensítica bajo variaciones cíclicas de la temperatura. Este proceso se conoce como *Efecto memoria de forma doble (TWSME)*.

La creación de centros de nucleación en la aleación se puede conseguir de diversas formas:

- Deformando por encima de los límites de deformación reversible, bien en austenita o en martensita.
- Mediante múltiples repeticiones del ciclo enfriamiento-deformación-calentamiento (efecto memoria de forma simple).
- Repeticiones de carga a temperaturas mayores que A_f que induzcan la transformación.
- Enfriando bajo carga desde temperaturas mayores que A_f hasta temperaturas menores que M_f y volviendo a calentar sin carga hasta temperaturas mayores que A_f .
- Introduciendo precipitados en la muestra mediante tratamiento térmico

Estos son algunos de los procesos de creación de centro de nucleación, que, como ya hemos dicho anteriormente, se conocen con el nombre de *procesos de educación o entrenamiento*.

1.3.2. Súper-elasticidad

Otra peculiar propiedad de las aleaciones con memoria de forma es la *súper-elasticidad*. Esta propiedad consiste en la inducción de la transformación martensítica en la fase austenítica mediante la aplicación de un esfuerzo externo [18]. Esto se debe a que el trabajo realizado por la fuerza externa supone una contribución adicional a la fuerza responsable de la transformación (fuerza conductora), posibilitando que la transformación tenga lugar a temperaturas superiores a las que tiene lugar en el caso de martensita inducida por temperatura. Este aumento de la temperatura de transformación

está limitado a las tensiones inferiores al límite elástico, donde es posible una transformación termo-elástica reversible a temperaturas mayores que M_s . Al aumentar la tensión por encima de un cierto valor crítico σ se produce la transformación martensítica, siendo las variantes inducidas preferencialmente por tensión aquellas que deforman al material en sentido del esfuerzo externo. Una vez que el esfuerzo externo es retirado se produce la transformación martensítica inversa, por lo que la deformación desaparece y se restaura la forma inicial.

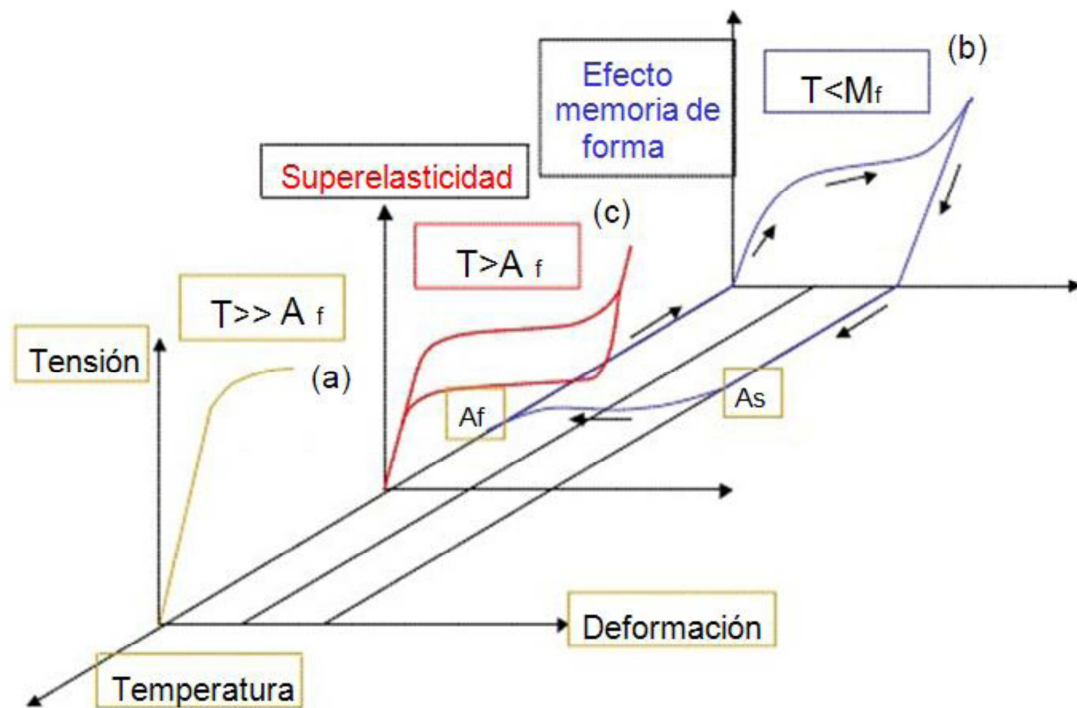


Figura 1.7: Diagrama tridimensional tensión-deformación-temperatura que muestra la deformación y el efecto memoria de forma de una SMA, deformada por debajo de M_f , por encima de A_f y por encima del límite elástico σ .

En la figura 1.7 se representan tres curvas distintas. Por un lado, en la curva (a) la temperatura está muy por encima de A_f , por tanto el material se comporta como un metal convencional que es tensionado hasta la rotura. Por otro lado, en la curva (b) se representa el efecto memoria de forma: la aplicación de una tensión a una temperatura menor que M_f causa una gran deformación que puede ser totalmente recuperada con un simple calentamiento por encima de A_f . Por último, en la curva (c) se aprecia el fenómeno de la súper-elasticidad: se produce al aplicar tensión en la fase austenítica de la aleación, formándose una fase martensítica provisional (inestable). Cuando cesa la tensión, el material recupera automáticamente su forma original, es decir, desaparece totalmente la deformación, sin necesidad de calentamiento, siempre que se encuentre a $T > A_f$.

En algunos materiales que presentan este fenómeno de súper-elasticidad se ha llegado a conseguir deformaciones del 10%, mucho mayores que en otros materiales más convencionales como el acero y totalmente recuperables.

1.3.3. Efecto memoria de forma magnética

Tal y como hemos comentado anteriormente, las aleaciones que poseen transformación martensítica termo-elástica y además son ferromagnéticas pueden poseer unas características especiales debido al acoplamiento de sus propiedades estructurales y magnéticas. Este acoplamiento origina, como consecuencia de la transformación martensítica directa, una estructura de dominios magnéticos ligada a la estructura de variantes de martensita. La aplicación de un campo magnético en la fase martensítica de determinadas aleaciones con memoria de forma ferromagnética (FSMA) puede provocar una redistribución de variantes de martensita como consecuencia de la redistribución de los dominios magnéticos. De hecho, es posible inducir la transformación martensítica mediante la aplicación de un campo magnético a temperaturas superiores a M_s , aunque los campos magnéticos necesarios son mucho más altos que los requeridos para el movimiento de variantes. A este fenómeno se le conoce con el nombre de *deformación inducida por campo magnético (MFIS)* [7] y solo se dará en martensitas termo-elásticas ferromagnéticas, por lo que tendrá lugar exclusivamente a temperaturas menores a la de transformación martensítica y a la de Curie (T_c).

Al igual que en las aleaciones con memoria de forma convencionales, la redistribución de variantes bajo campo magnético se produce mediante el crecimiento de aquellas variantes con orientación favorable al esfuerzo externo. Para que esto ocurra, es necesario que el esfuerzo externo supere una tensión crítica, denominada *tensión de demaclado*, por encima de la cual es posible el movimiento de los límites de macla.

Cuando se aplica un campo magnético externo a un material ferromagnético, la imanación tiende a rotar desde unas determinadas direcciones cristalográficas, llamadas *direcciones de fácil imanación*, hacia la dirección favorable al campo magnético externo. Esta tendencia será mayor cuanto mayor sea el parámetro de imanación de saturación (M_{sat}). Si la energía de anisotropía es alta, las imanaciones están fuertemente fijadas a las orientaciones cristalográficas de cada variante. Si dicha energía de anisotropía es mayor que la energía de movimiento de las fronteras de variante, la aplicación de un campo magnético creará una diferencia de energía magnética a lo largo de la frontera entre variantes. Esta diferencia de energía magnética provocará una presión sobre la frontera, que producirá el movimiento de las fronteras entre variantes, resultando una reorientación de variantes y creciendo aquellas que estén orientadas en la dirección del campo externo aplicado, como se aprecia en la figura 1.8. Como ya hemos dicho, para que se produzca este fenómeno el campo magnético ha de ser superior a la tensión de demaclado. Esta redistribución de dominios cristalinos, como consecuencia de la redistribución de dominios magnéticos, supone una deformación macroscópica del material, que permanecerá incluso después de eliminar el esfuerzo aplicado.

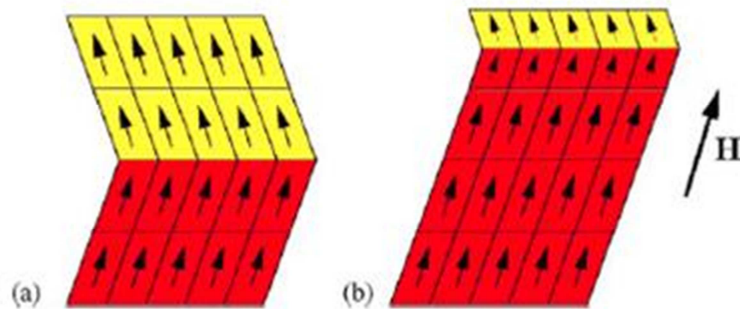


Figura 1.8: Reorientación de las variantes de martensita debido a la aplicación de un campo magnético H .

Por el contrario, si la anisotropía magneto-cristalina es pequeña, la aplicación de un campo magnético externo sólo provocara la rotación de la imanación, pero sin llegar a producir el movimiento de variantes. Las mayores deformaciones inducidas por campo magnético han sido conseguidas en aleaciones Ni-Mn-Ga, precisamente el sistema que estudiamos en el presente proyecto.

El efecto MFIS en la aleaciones con memoria de forma ferromagnética ha sido muy estudiado en los últimos años. Pese a que se desconocía el grado de deformación que se podía obtener con este efecto, se esperaba llegar a un nivel de deformación en martensitas ferromagnéticas similar al de las deformaciones termo-elásticas asociadas al efecto memoria de forma [19]. Esto se logró en el año 1996 de forma experimental en una aleación Ni-Mn-Ga, lo que abrió la puerta a un gran número de trabajos de caracterización y optimización del efecto MFIS [7]. Como resultado de esta búsqueda, se han encontrado numerosos sistemas que presentan el efecto memoria de forma magnética, como Fe-Pd, Fe-Pt, Co-Ni-Al...etc. aunque hasta la fecha las mayores deformaciones bajo campo magnético siguen siendo las logradas en el sistema Ni-Mn-Ga.

La deformación obtenida con la aplicación de campo magnético, unido a la rápida respuesta al campo magnético en comparación con la respuesta térmica, hacen del efecto MFIS un fenómeno muy interesante de cara a su aplicación práctica. Como hemos mencionado anteriormente, el sistema Ni-Mn-Ga es en el que mayores deformaciones bajo campo magnético se han conseguido y uno de los más estudiados del mundo, sin embargo, su excesiva fragilidad es un inconveniente que todavía no ha conseguido superarse.

En la figura 1.9 se representan, a modo de resumen, todas las propiedades que hemos explicado hasta ahora. Estas peculiares propiedades termo-magneto-mecánicas se deben, por un lado, al carácter reversible de la transformación martensítica y, por otro, a la elevada movilidad de los límites de macla.

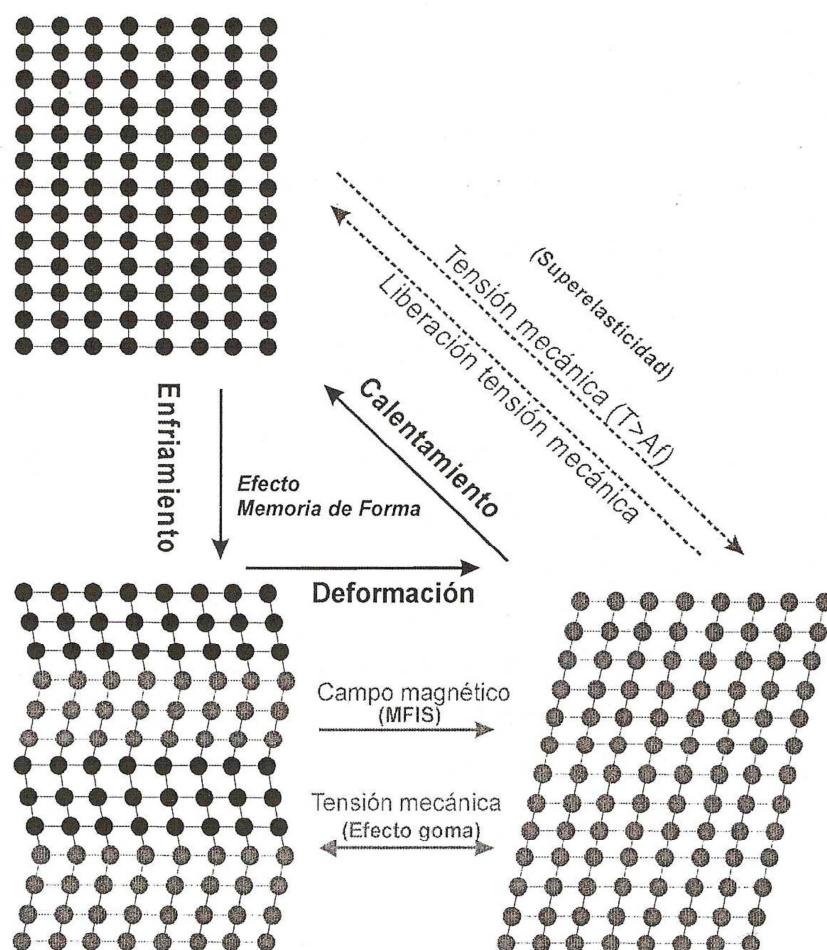


Figura 1.9: Representación esquemática de las propiedades de las FSMA: efecto memoria de forma, efecto memoria de forma magnética y súper-elasticidad.

1.4. ALEACIONES Ni-Mn-Ga

A continuación se van a describir las principales características de las aleaciones Ni-Mn-Ga, con composición química Ni_2MnGa , ya que en el presente proyecto se va a estudiar una aleación con composición muy parecida ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$). Al ser las primeras aleaciones que presentaron memoria de forma magnética, y al presentar unas grandes deformaciones bajo campo magnético, estas aleaciones han sido ampliamente estudiadas, y habitualmente se toman como referencia y modelo de las aleaciones con memoria de forma ferromagnética (FSMA). En 1960 se comprobó que el compuesto Ni_2MnGa pertenecía a la familia de aleaciones tipo Heusler, por lo que se realizaron numerosos estudios acerca de este compuesto [20-23].

1.4.1. Aleaciones Heusler

Las *aleaciones Heusler* son compuestos intermetálicos ternarios con una composición estequiométrica X_2YZ que presentan una estructura cristalina tipo $L2_1$, con orden configuracional a segundos vecinos. Los elementos que suelen conformar estas aleaciones, el elemento X suele ser un metal de transición (Fe, Cu, Co, Ni...), el elemento Y habitualmente es Mn y el Z es algún metal de las columnas IIIA, IVA ó VA de la tabla periódica [24]. Estas aleaciones pueden llegar a presentar carácter ferromagnético incluso en el caso de que ninguno de sus elementos componentes lo sea, lo que ha suscitado un enorme interés desde su descubrimiento en 1903 por el alemán Fritz Heusler, a quien deben su nombre [25].

En 1960 se comprobó que las aleaciones Ni-Mn-Ga con composición estequiométrica Ni_2MnGa , además de presentar carácter ferromagnético, poseían la estructura $L2_1$ típica de las aleaciones Heusler, con lo que el compuesto Ni_2MnGa pasó a pertenecer a esa familia de aleaciones [20-23]. Este hecho provocó numerosos estudios de las propiedades de la estructura a temperatura ambiente de este compuesto, hasta que en 1984 se descubrió que dicho compuesto exhibía una transformación martensítica desde la estructura $L2_1$ a una tetragonal, a una temperatura alrededor de 200K, lo que enfocó la atención de los estudios hacia las fases de baja temperatura [26]. Después de este descubrimiento se produjeron multitud de estudios donde se investigaba la capacidad del sistema Ni-Mn-Ga como aleación con memoria de forma (SMA). Calculada la tensión requerida para el movimiento de variantes (tensión de demaclado), se predijo que la conversión de variantes mediante la aplicación de campo magnético sería viable en este sistema, hecho que Ullakko et al. confirmaron experimentalmente en 1996 [7]. Desde entonces, las propiedades estructurales y magnéticas de las aleaciones Ni-Mn-Ga han sido muy estudiadas.

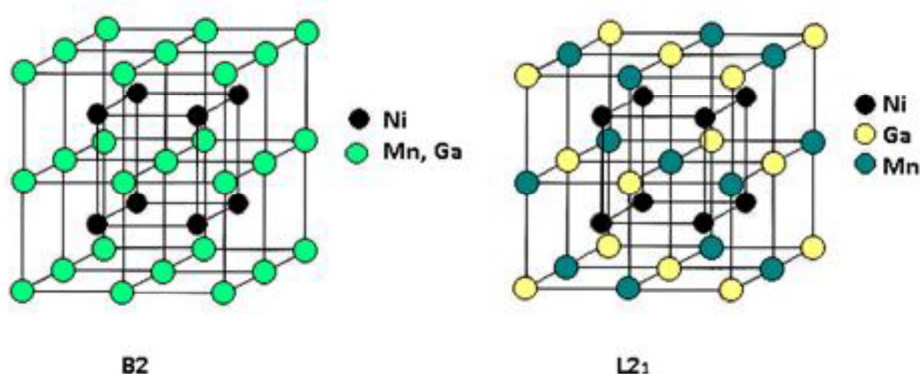


Figura 1.10: Representación de las estructuras $B2$ y $L2_1$ de la fase de alta temperatura (austenita) en el sistema Ni-Mn-Ga.

1.4.2. Fases de alta temperatura

La mayoría de las aleaciones tipo Heusler cristalizan en una estructura desordenada tipo A2, en la cual los tres elementos se sitúan indistintamente en cualquiera de las posiciones del cubo de la figura 1.10, y posteriormente sufren dos procesos de ordenamiento consecutivos, $A2 \rightarrow B2$ y $B2 \rightarrow L2_1$, hasta alcanzar la estructura Heusler. Sin embargo, se ha establecido que las aleaciones Ni_2MnGa solidifican desde el fundido a una estructura con orden atómico a primeros vecinos, tipo B2, a una temperatura aproximada de 1380K. Esto es debido a que su temperatura de ordenamiento $A2 \rightarrow B2$ es superior a su temperatura de fusión [27-30]. En esta estructura B2 formada, los átomos de Ni se sitúan en el centro de un cubo cuyos vértices están ocupados por átomos de Mn y de Ga distribuidos de forma arbitraria, como se muestra en la figura 1.10a).

Al seguir enfriando la aleación, la estructura B2 se transforma a una tipo Heusler con orden atómico a segundos vecinos, tipo $L2_1$, a una temperatura T^0 (normalmente entre 1000K y 1100K, dependiendo de la composición). Esta estructura se muestra en la figura 1.10b. En la estructura $L2_1$ los átomos de manganeso están representados de color verde, los de galio de color amarillo y los átomos de níquel de color negro. Al igual que en la estructura B2, los átomos de níquel se encuentran en el centro. Sin embargo, los átomos de galio y manganeso, a diferencia de los de la estructura B2, tienen su sitio fijado, por lo que el parámetro de red de la estructura $L2_1$ es el doble que el de la B2.

1.4.3. Carácter ferromagnético

La familia de aleaciones Heusler ternarias Ni-Mn-X ofrece distintas propiedades en función del elemento X. Como se ha visto ya, el sistema más estudiado es el Ni-Mn-Ga, sistema objeto de estudio en este proyecto.

La distribución del momento magnético en la aleación Ni-Mn-Ga depende del acoplamiento magnético de los átomos de Manganeso, ya que el momento magnético se halla localizado en dichos átomos. El acoplamiento magnético será ferromagnético o antiferromagnético en función del orden atómico.

En las aleaciones Ni-Mn-Ga los momentos magnéticos en la fase martensítica (baja temperatura) son mayores que los momentos de la fase austenítica (alta temperatura), de manera que la transformación martensítica se da entre una fase austenítica ferromagnética y una fase martensítica ferromagnética con mayor momento magnético. Es una transformación martensítica ferro-ferro. En la figura 1.11 se puede apreciar el comportamiento del sistema Ni-Mn-Ga desde una fase austenítica ferromagnética a una fase martensítica ferromagnética.

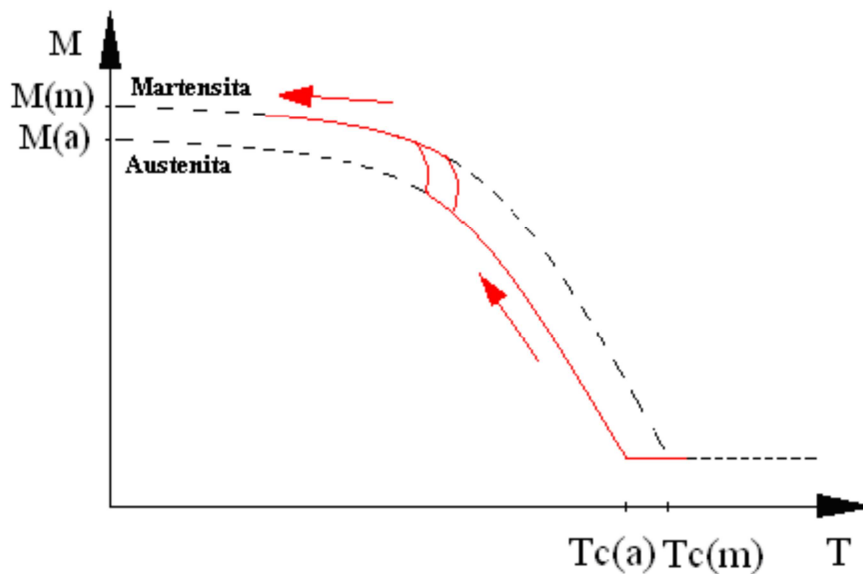


Figura 1.11: Representación del comportamiento del sistema NiMnGa desde una fase austenítica ferromagnética a una fase martensítica ferromagnética.

1.4.4. Composición

La transformación martensítica no solo tiene lugar en la aleación con estequiometría Ni_2MnGa , sino que también se da en aleaciones con composición entorno a la estequiométrica.

Como resultado de diversos estudios, se ha llegado a la conclusión de que al alejarse de la composición estequiométrica la temperatura de transformación martensítica, así como la temperatura de Curie, varían sustancialmente en cada una de las composiciones, exhibiendo así una clara dependencia de la composición [31,32].

Estas aleaciones han sido sistemáticamente estudiadas en función del número medio de electrones por átomo (e/a) [33], mediante una fórmula que utiliza el número de electrones de valencia de cada elemento y el porcentaje de cada uno de ellos en la aleación. Se considera que cada átomo de cada elemento contribuye con los electrones de las capas más externas, de forma que el Níquel ($3d^84d^2$) contribuye con 10 electrones, el Manganeseo ($3d^54d^2$) con 7 y el Galio ($4s^24p^1$) con 3. La mencionada fórmula para calcular el número medio de electrones por átomo es la siguiente:

$$\frac{e}{a} = \frac{10 \times Ni_{at\%} + 7 \times Mn_{at\%} + 3 \times Ga_{at\%}}{100}$$

Los diversos estudios realizados en este sentido han demostrado que la temperatura de transformación martensítica aumenta de forma considerable al aumentar e/a , mientras que la temperatura de Curie disminuye suavemente. Existe un determinado número medio de electrones por átomo, e/a , en el cual la transición estructural y la magnética coinciden, observándose un comportamiento diferente por encima y por

debajo de ese valor, tanto es así que por encima de ese valor la aleación será completamente paramagnética.

1.4.5. Orden atómico

El grado de orden atómico de una aleación es un factor de gran importancia que afecta a la temperatura de transformación martensítica y a la temperatura de Curie, y por lo tanto a la potencial aplicabilidad de estas aleaciones.

El ordenamiento atómico perfecto a segundos vecinos, tipo $L2_1$, sólo puede darse en la aleación estequiométrica Ni_2MnGa . Al alejarse de esta composición, el orden químico de estas aleaciones disminuye, dando lugar a un desorden atómico que puede afectar a las propiedades estructurales y magnéticas, y en particular, a la temperatura de transformación martensítica.

Está demostrado que la temperatura de transformación martensítica, así como la de Curie, dependen fuertemente del grado de orden atómico [34-37]. Esta dependencia puede establecerse mediante el análisis de la evolución de dichas temperaturas bajo tratamientos térmicos de alta y baja temperatura. Concretamente, se ha demostrado que el grado de orden atómico $L2_1$ que se retiene tras un tratamiento de temple disminuye al aumentar la temperatura de templado. Además, se ha deducido que, independientemente del tratamiento térmico que se haya llevado a cabo, las temperaturas de transformación martensítica (directa e inversa) aumentan al aumentar el grado de orden atómico $L2_1$.

Por otro lado, existen estudios que exponen que el desorden atómico congelado en una muestra sometida a un tratamiento de templado disminuye al calentar dicha muestra a temperaturas moderadas. [36]. Dicho proceso de ordenamiento post-temple da lugar a un pico exotérmico en medidas de calorimetría diferencial de barrido. También ha determinado que dichos tratamientos de templado pueden influir en la anchura de transformación, pero que mantienen invariante la estructura martensítica.

1.4.6. Propiedades mecánicas

Se han realizado estudios de la influencia de la deformación en las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas Ni-Mn-Ga. Está demostrado que son materiales con una gran fragilidad, lo cual es un inconveniente para su potencial aplicabilidad.

Se ha demostrado que la deformación puede estabilizar la transformación martensítica en aleaciones con memoria de forma basadas en Cu y en Ni-Ti. Sin embargo, todavía no está claro cómo afecta la microdeformación al comportamiento de la transformación martensítica y a la microestructura del sistema Ni-Mn-Ga. En el presente proyecto se han realizado estudios para averiguar cómo cambia, si es que cambia, el comportamiento de la transformación martensítica y la microestructura del sistema Ni-Mn-Ga con la microdeformación.

1.5. OBJETIVOS

El presente trabajo se va a centrar en el estudio de la influencia de la molienda mecánica sobre las propiedades magnéticas y la transformación martensítica de una aleación ferromagnética en base Ni-Mn-Ga. La aplicación de la molienda mecánica permite introducir una gran concentración de defectos, deformaciones y tensiones internas en la microestructura de la aleación. Tal y como se ha citado en la introducción, la transformación martensítica es una transición sólido-sólido donde el grado de orden estructural y la densidad de defectos juegan un papel primordial en el balance energético entre ambas fases. Así, el proyecto presenta interés tanto desde un punto de vista básico como aplicado. Por una parte estudiar la influencia de los defectos inducidos en las propiedades funcionales de la aleación, y desde un punto de vista aplicado explorar la viabilidad de la molienda mecánica como método de obtención de partículas de tamaño micrométrico que presenten transformación martensítica. Tal y como se ha comentado en la introducción el gran problema de las aleaciones de Ni-Mn-Ga es su fragilidad. Una vía de optimización de las propiedades mecánicas es la reducción del tamaño de grano. Así la molienda mecánica podría ser un primer paso para la obtención de policristales de grano fino mediante una posterior compactación.

En base a todo lo anterior, los objetivos de este Proyecto Fin de Carrera son la elaboración y estudio de las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas en el sistema Ni-Mn-Ga). En particular, se va a estudiar el efecto de la deformación mediante molienda mecánica en la transformación martensítica y en las propiedades magnéticas de dos aleaciones con composición atómica $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ y $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$.

Los principales objetivos de este proyecto son:

- **Elaboración**

Elaboración de dos aleaciones Ni-Mn-Ga, una con composición atómica $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ y otra con composición $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$, ya que estas aleaciones no están comercializadas

- **Caracterización**

Caracterización micro-estructural de las aleaciones elaboradas. Microanálisis composicional, microscopía óptica y electrónica de barrido.

- **Estudio termo-mecánico**

El estudio termo-mecánico de las aleaciones se ha llevado a cabo mediante las siguientes técnicas:

- Calorimetría diferencial de barrido, para determinar las propiedades termodinámicas de la transformación martensítica y magnética de las aleaciones.
- Tratamientos térmicos de homogeneización, recocido y templado, con el objetivo de obtener una buena homogeneidad composicional, inducir procesos

de ordenamiento, recovery de defectos y deformaciones, y retener un cierto grado de desorden en la aleación.

- Magnetometría SQUID, para determinar las propiedades magnéticas de la aleación (imanación de saturación y temperatura de Curie) en las fases austenita y martensita.
- Difractometría de rayos-X, para determinar el tamaño de grano, estado de tensiones y deformaciones del material.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Para lograr los objetivos expuestos anteriormente, se han empleado las técnicas y los equipos que se describen a continuación. Distinguiremos entre los equipos empleados en la elaboración y preparación de la aleación, los empleados en la caracterización de la muestra y los empleados para someter a la aleación a tratamientos térmicos.

2.1. ELABORACIÓN, PREPARACIÓN Y MOLIENDA

Todas las aleaciones objeto de estudio en este proyecto han sido elaboradas en el Laboratorio de Materiales del Departamento de Física de la UPNA, situado en el edificio de los Acebos.

2.1.1. Sierras

El primer paso es elaborar la aleación ternaria a partir de los elementos puros que constituirán la aleación, en este caso níquel, manganeso y galio (cuatro 9's). Tanto para el corte de los elementos puros como para la extracción de discos de la pastilla metálica obtenida tras su fusión se han empleado dos tipos de sierra:

- Buehler Isomet Low speed Saw
- Buehler Isomet 1000 Precision Saw

La primera es más lenta, pero tiene una anchura de disco de corte menor, con lo que se consiguen cortes más finos y con menor pérdida de material. Esta primera sierra utiliza agua como refrigerante, mientras que la segunda, más rápida, emplea aceite. En ambas habrá que empezar a cortar a bajas revoluciones y con poco peso, hasta que el disco haga una pequeña marca en la muestra. A partir de entonces se podrá ir añadiendo peso y aumentando el número de revoluciones. Cuando esté a punto de finalizar el corte, conviene ir retirando el peso y controlar el número de revoluciones, a fin de evitar la rotura. En la figura 2.1 se puede apreciar una fotografía de ambas sierras:

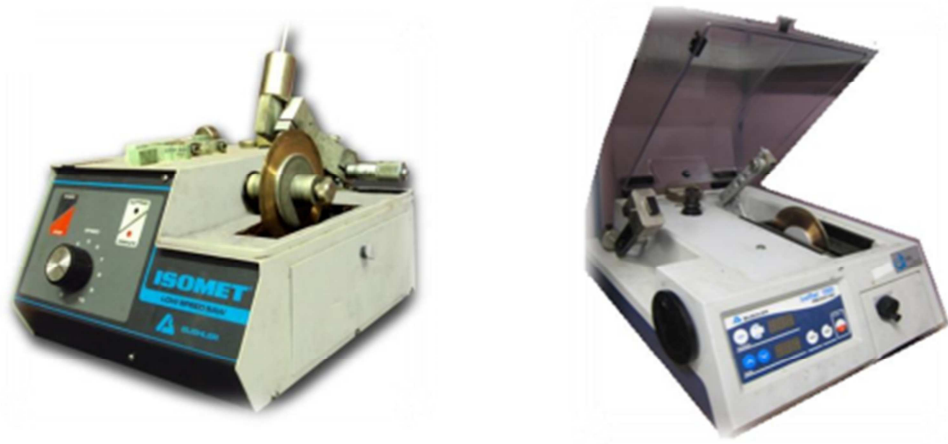


Figura 2.1: De izquierda a derecha, sierras Buehler Isomet Low speed Saw y Buehler Isomet 1000 Precision Saw

2.1.2. Horno de arco

La fusión de la aleación se ha realizado en un horno de arco Edmund Buehler MAM-1. Se trata de un dispositivo que produce un arco eléctrico mediante la transferencia de electrones entre un electrodo móvil y el material a fundir. Se hace contacto entre el ánodo y el cátodo hasta que se produce el arco eléctrico buscado, el cual puede alcanzar temperaturas de 3500°C, provocando la fusión del material situado en el crisol.

El horno de arco consta de una pletina, donde se elabora la aleación, que está perfectamente firme y aislada herméticamente con un cristal que permite observar el interior. En la figura 2.2 podemos ver una imagen del horno de arco:

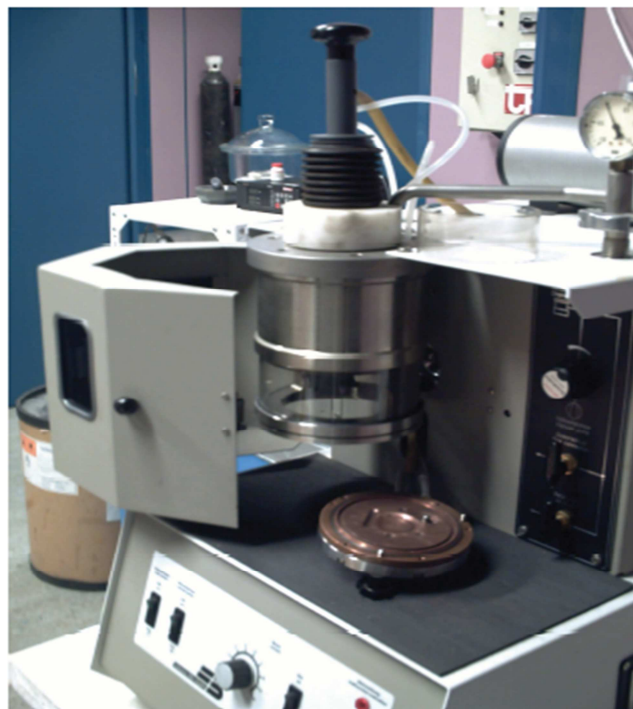


Figura 2.2: Imagen del horno de arco eléctrico empleado en la elaboración de la aleación

Para comenzar, es necesario crear en el interior del horno una atmósfera inerte para evitar problemas con la oxidación y la evaporación de alguno de los metales que participan en la fusión mientras ésta tiene lugar. Por esta razón, antes de empezar, se crea vacío en el interior de la cámara aislada con ayuda de una bomba de vacío incorporada en el propio horno y a continuación se introduce Argón (gas inerte) a presión 1.5 bar. Este proceso es repetido 3 veces con el objetivo de conseguir una atmósfera perfecta y obtener así un resultado óptimo. El arco eléctrico se consigue haciendo contacto entre el cátodo (manipulado mediante un ‘joystick’) y el ánodo (situado en la pletina, cerca de los materiales a fundir) hasta que salte el haz de electrones, e inmediatamente se retira del ánodo para no dañarlo. Entonces, mediante el ‘joystick’, se maneja el haz de electrones, y se incide sobre los metales con el arco hasta conseguir la fusión de éstos. Una vez terminada la fusión, se apaga el horno disminuyendo la potencia y se deja enfriar para poder sacar la pieza (el enfriamiento es direccional y no homogéneo). Para ello se debe hacer de nuevo vacío en el interior, para eliminar el Argón, e introducir aire a presión atmosférica, para poder abrir la pletina sin problemas. Este proceso debe repetirse dos veces.

Si la fusión no ha sido completa (no se obtiene una sola pastilla), se recolocan los fragmentos de los metales y se realiza de nuevo todo el proceso, para que los metales vayan fundiendo mejor (y así la fusión sea todo lo homogénea posible) y tomen forma de pastilla. Con el fin de asegurar una buena homogeneidad composicional, se realizan varias fusiones.

2.1.3. Horno vertical

La aleación metálica obtenida se ha sometido a diferentes tratamientos térmicos. Por un lado tratamientos térmicos de homogeneización, y por otro lado se han llevado a cabo tratamientos térmicos de recocido y temple.

Por tanto, los tratamientos térmicos que se han llevado a cabo en el horno vertical han sido:

- **Homogeneización:** Hemos realizado varios procesos de homogeneización, que han consistido en tratamientos térmicos a 850°C durante 24 horas, a 800°C durante 6 horas y a 800°C durante 15 horas. Dado que en el horno de arco el enfriamiento de la pieza es direccional y no homogéneo, es necesario someter la aleación a tratamientos térmicos de alta temperatura para conseguir una homogeneidad composicional óptima.
- **Templado:** Las muestras, tras el tratamiento de homogeneización, se sometían a tratamientos de templado en agua a 0°C. Estos tratamientos térmicos consisten en un enfriamiento muy rápido de la muestra tras el tratamiento de homogeneización a alta temperatura, dejando caer la aleación a un recipiente con agua a 0°C. De esta forma conseguimos retener cierto grado de desorden atómico en la muestra, al congelarse la estructura que la aleación tenía a alta temperatura.

- **Recocido:** Los tratamientos térmicos de recocido consisten en someter a la muestra a calentamientos hasta una determinada temperatura, a lo que sigue un enfriamiento lento. Con estos tratamientos térmicos se consigue eliminación de defectos de la aleación. Hemos realizado varios tratamientos de recocido hasta diferentes temperaturas (200°C, 400°C, 550°C y 800°C).

El horno vertical consta de un tubo de cuarzo colocado verticalmente, en el cual se introducen las pastillas enrolladas en un alambre de hilo Kanthal. El hilo Kanthal está formado por aleaciones de la familia hierro-cromo-aluminio (FeCrAl), y es muy usado tanto en aplicaciones de resistencia como en procesos de alta temperatura. El alambre se sujeta y cuelga de un pasador colocado en la parte superior del tubo. En la parte inferior el horno posee un arrollado eléctrico que se calienta con el paso de la corriente eléctrica y, a su vez, calienta a la pieza situada a su misma altura que cuelga del hilo Kanthal. Por tanto, para usar el horno vertical correctamente se debe introducir el alambre con la pastilla enrollada de forma que ésta quede a la altura del arrollado eléctrico que le proporcionará calor.

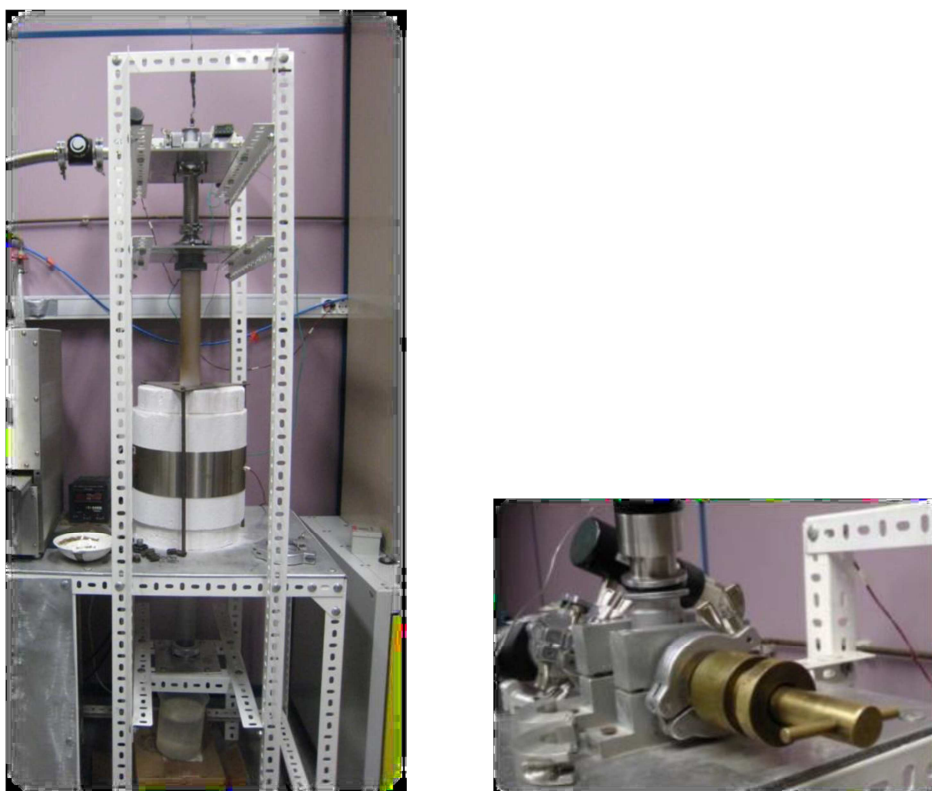


Figura 2.3: A la izquierda, imagen del horno vertical en su totalidad. A la derecha, detalle del pasador que sujeta la muestra mediante el hilo de Kanthal.

Para comenzar a trabajar en el horno vertical, es necesario cerrarlo con unas presillas tanto en la parte inferior como en la superior para dejarlo totalmente hermético. Hay que realizar un proceso similar al del horno de arco. Para ello se hace vacío (llegando hasta una presión absoluta de 3×10^{-2} mbar, con el objetivo de crear una atmósfera adecuada y

evitar la oxidación de la pastilla al estar ésta en contacto con el aire a altas temperaturas) y posteriormente se debe introducir Argón para crear una atmósfera inerte. La presión del Argón en el interior del horno deberá ser de unos 2.1×10^1 mbar. Este proceso se repite tres veces, con el objetivo de crear una atmósfera perfecta. Finalmente, en el horno debe haber Argón a presión 2.1×10^1 mbar, no mayor presión puesto que sería peligroso.

La medición de la temperatura se realiza mediante un sistema controlador basado en dos termopares. Un termopar está situado a la misma altura que la pastilla y proporciona la temperatura a la que se encuentra en cada momento. El otro se encuentra en el arrollado eléctrico, conectado al controlador de temperatura. El sistema controlador de temperatura presenta cierto desfase (inercia térmica) respecto a la lectura del termopar. . Es por esto que se calienta el horno hasta una temperatura ligeramente inferior a la que se quiere conseguir, para luego, cuando la temperatura real del horno se estabilice, ir aumentándola poco a poco hasta la temperatura final. Los tratamientos térmicos en el horno vertical están limitados a la temperatura de fusión del cuarzo (en torno a 1700°C).

Hay que decir que la preparación de las muestras es distinta dependiendo del estudio que se vaya a realizar posteriormente. Cada vez que las muestras se tratan con el horno vertical, éstas deben ser lijadas para eliminar la película de óxido que se forma en su superficie. Las lijas empleadas para esta tarea son lijas BUEHLER Grift P800 y BUEHLER Grift P1200.

2.1.4. Mortero de Ágata

La deformación mecánica se ha realizado con un mortero de ágata.

Se trata de un utensilio que sirve para machacar sustancias, y en nuestro caso está fabricado de ‘ágata’, que consiste en un conjunto de variedades micro-cristalinas del cuarzo (sílice).

Este mortero nos permite moler la aleación elaborada, hasta el punto de convertirla en un fino polvo.

El proceso de molienda puede generar grandes micro-deformaciones que, a su vez, pueden afectar a las propiedades magneto-estructurales de la aleación. En la figura 2.4 podemos ver una imagen del mortero de ágata.



Figura 2.4: *Imagen del mortero de Ágata*

2.1.5. Lijado

El lijado de las aleaciones se ha llevado a cabo mediante lijas BUEHLER Grift, con un tamaño de grano cada vez menor, con el objetivo de pulir la superficie cada vez más. Es decir, se ha comenzado con una lija relativamente gruesa (BUEHLER Grift P400) y se ha terminado con una más fina (BUEHLER Grift P4000). En el caso del pulido de la superficie de la aleación para su posterior visualización en el Microscopio Óptico, tras haber lijado una de las caras, se continúa el proceso de lijado con paños con polvos de diamante, cuyo tamaño va desde 6 micras hasta 0.05 micras).

Todas las muestras estudiadas han sido convenientemente lijadas a fin de:

- a) Eliminar la película de óxido que se forma en la superficie de la aleación tras su tratamiento en el horno vertical.
- b) Mejorar contacto térmico en DSC entre la muestra y el porta-muestras.
- c) Poder visualizar la superficie en perfectas condiciones en Microscopio Óptico.

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA

En el presente proyecto se han empleado diversas técnicas de caracterización estructural, micro-estructural y magnética de la aleación, que se presentan a continuación.

2.2.1. Análisis micro-estructural

El análisis micro-estructural de la aleación se ha llevado a cabo mediante un microscopio óptico Olympus y Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), éste último perteneciente al Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI).

2.2.1.1. Microscopio óptico

El microscopio empleado en los estudios de visualización de la muestra ha sido el Microscopio Óptico OLYMPUS BX15X de luz polarizada e interferometría Nomarski,

con pletina (donde se realiza el proceso calentamiento-enfriamiento) Linkam THMS600).

Este microscopio permite observar la superficie de la muestra tanto a temperatura constante como variando la temperatura de la muestra. Consta de tres mandos para regular la intensidad de la luz proyectada, una manilla giratoria para controlar el enfocado, cuatro lentes de distinto aumentos (50, 100, 200 y 500) y un porta-muestras regulable en altura y posición mediante tres manillas giratorias.



Figura 2.5: A la izquierda, imagen del microscopio óptico OLYMPUS BX15X. A la derecha, imagen de la pletina Linkam THMS600, junto con el equipo encargado de realizar el calentamiento-enfriamiento en la propia pletina.

Antes de comenzar a trabajar con el microscopio óptico, es necesario realizar un pulido de la muestra lo más perfecto posible, primero con lijas y luego con paños de pulido de varias durezas. En este caso se trabajará con una muestra en forma de disco. Es muy importante que las dos caras del disco sean plano-paralelas, porque si la muestra no es plana, el microscopio no será capaz de enfocar correctamente en todo su campo de visión, lo que hará que algunas zonas estén desenfocadas y no se puedan apreciar los detalles de la muestra de la misma forma que si estuviera nivelada. Se lijará una de las caras, puesto que sólo observaremos una de ellas a través del microscopio. Se empezará con las lijas de menor número de grano, hasta las lijas de mayor número de grano (desde BUEHLER Grift P800 hasta BUEHLER Grift P4000). Posteriormente se emplearán los paños de pulido, en orden decreciente de tamaño de grano de polvo (desde 6 micras hasta 0.05 micras). Es necesario verte agua sobre las lijas y los paños de

pulido mientras lijamos, para no sobrecalentar la muestra. El objetivo del pulido es la eliminación de las posibles rayas que pueda haber en la superficie de la muestra.

El microscopio óptico se encuentra conectado a un programa de ordenador llamado Linksys 32, que permite visualizar la imagen vista a través de los oculares, tomar fotografías de las mismas e incluso crear videos.

Para poder observar en el microscopio la transformación de la aleación se necesita un equipo complementario que sea capaz de variar la temperatura a la vez que se tenga la muestra en el campo de visión de las lentes. Para ello contamos en el laboratorio con un equipo compuesto por una pletina LINKAM THMS600, que permite encerrar la muestra herméticamente, se puede colocar debajo de las lentes y se puede observar a través de un cristal. Esta pletina está conectada a dos controladores de temperatura, CI94 y LNP, y a un ‘Dewar’ con nitrógeno líquido, que conforman el sistema encargado de variar la temperatura del interior de la pletina. Este sistema se controla mediante el programa de ordenador anteriormente citado, el Linksys 32. Este sistema controlador de temperatura utiliza nitrógeno líquido como refrigerante para el enfriamiento, y es capaz de alcanzar unos -170°C . Para el calentamiento se dispone de una entrada eléctrica a la pletina, que por efecto Joule puede calentarla hasta unos 600°C . Este sistema permite controlar, además de la temperatura, la velocidad a la que ésta cambia.

2.2.1.2. Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido permite realizar un microanálisis composicional de la aleación (esto es, permite estimar el porcentaje atómico de cada componente en la aleación y así saber con exactitud la composición de la muestra. El microscopio electrónico de barrido empleado es el JSM-5610LV, y se encuentra en el Servicio de Apoyo a la Investigación (S.A.I), en el edificio El Sario, en el campus de la UPNA.



Figura 2.6: Imagen del microscopio electrónico de barrido JSM-5610LV del Servicio de Apoyo a la Investigación (S.A.I).

El microscopio electrónico de barrido, además de realizar el análisis composicional, también permite obtener imágenes de la superficie de la muestra.

Este dispositivo tiene un funcionamiento basado en la incidencia sobre la superficie de la muestra de un haz de electrones acelerados, que va barriendo la superficie a analizar. Un detector capta la cantidad de electrones emitidos por la muestra, y forma imágenes con las variaciones de contraste. La gran ventaja del microscopio electrónico de barrido con respecto al microscopio óptico convencional es la gran profundidad de campo que tiene, lo que permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

2.2.1.3. Difractómetro de rayos X

Los estudios de difracción de rayos-X se han realizado para determinar la geometría de la red cristalina de la aleación, tensiones del material y micro-estructura de la aleación.

El difractómetro que se ha empleado en este proyecto es el Difraktometer D5000 de la marca Siemens. Este equipo permite, entre otras cosas, conocer la estructura atómica de la muestra a partir del análisis de las direcciones de difracción de un haz de rayos X enviados contra la muestra.

Para comprender el funcionamiento del difractómetro y cómo es posible deducir la estructura atómica a partir del análisis de las direcciones de difracción de un haz de rayos X, es necesario conocer la condición de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, d es la distancia entre los planos atómicos (hkl) y θ es el ángulo entre los planos atómicos y el haz incidente. Esto puede apreciarse claramente en la siguiente figura, que explica gráficamente la condición de difracción de Bragg.

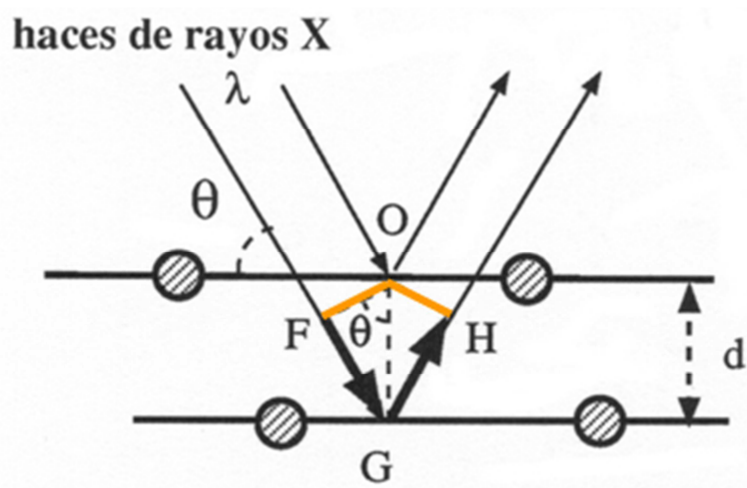


Figura 2.7: Condición de difracción de Bragg

En la figura 2.7 se ha representado el haz incidente y el refractado de dos planos atómicos consecutivos. El haz inferior recorre una distancia mayor que el superior, concretamente la diferencia con el haz superior es de $2d\sin\theta$. Para que se produzca difracción, la diferencia entre ambos recorridos debe ser la longitud de onda (λ), o un múltiplo, para que las ondas de ambos planos atómicos coincidan. Si la diferencia de recorridos no es la longitud de onda o un múltiplo de ella, se producirá un desfase de las ondas y no habrá difracción.

En el caso en el que difracte, sólo lo harán aquellos planos que formen un ángulo θ con el haz incidente de rayos X.

Como podemos apreciar en la figura 2.8, cuando los rayos reflejados de la muestra estén en fase, la interferencia dará lugar a un pico de intensidad. Por otra parte, cuando los rayos reflejados no estén en fase, no se producirá ningún pico.

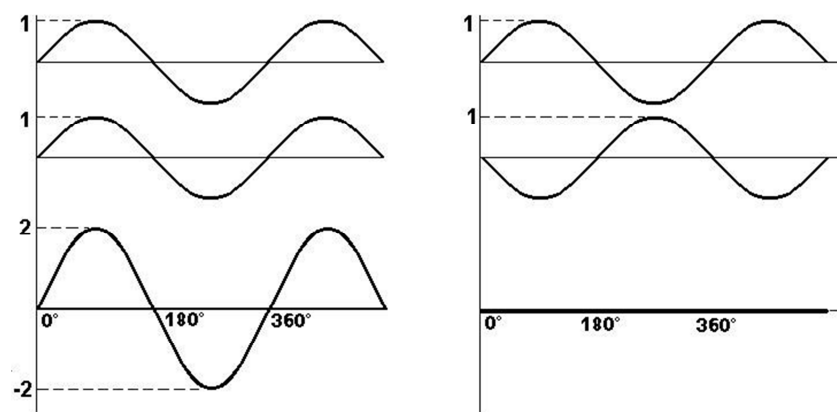


Figura 2.8: Ondas en fase y ondas desfasadas

Como hemos dicho anteriormente, el equipo que vamos a emplear es el Diffraktometer D5000 de la marca Siemens, el cual vamos a explicar a continuación. La muestra a analizar se coloca en un soporte llamado goniómetro, que irá fijado al equipo. El equipo consta de un generador de radiación (que produce los rayos X y los envía

contra la muestra) y un detector de radiación (que recibe los rayos reflejados por la muestra). Este último no está fijo, sino que va rotando a lo largo de una circunferencia. El goniómetro tampoco está fijo, sino que gira alrededor de su centro, que sí está fijo.

En este equipo de rayos X la longitud de onda de los rayos es siempre constante, por lo que el ángulo de difracción depende exclusivamente de la distancia entre los planos cristalográficos. Los resultados obtenidos de estos estudios de difracción con este equipo de rayos X vendrán en forma de gráfica, que representará la intensidad frente al ángulo 2θ . En la figura 2.9 se puede ver la imagen de un difractograma.

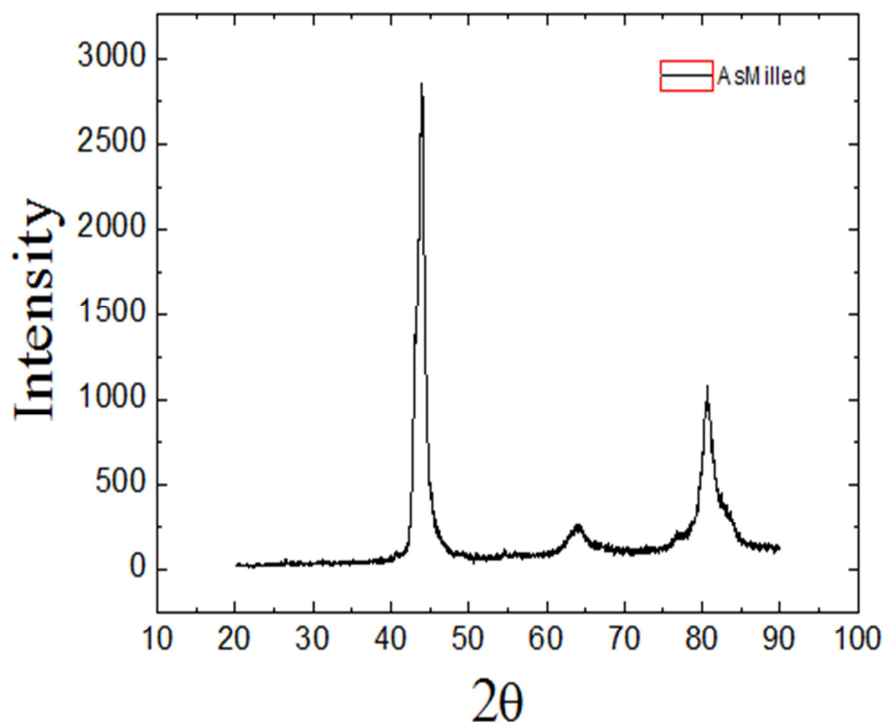


Figura 2.9: Representación de un difractograma “tipo”.

Un difractograma es una gráfica en la que se representa la intensidad de los rayos reflejados por los planos atómicos de la aleación en función del ángulo 2θ . Contiene una gran cantidad de información acerca de la aleación que se está analizando. Se puede obtener información de la estructura de la aleación en función de la posición de los picos de difracción (geometría de la red cristalina, grado de sustitución, tensiones del material), intensidad de los picos (contenido de la celdilla unidad y posiciones atómicas) y perfil de las reflexiones (micro-estructura de la muestra).

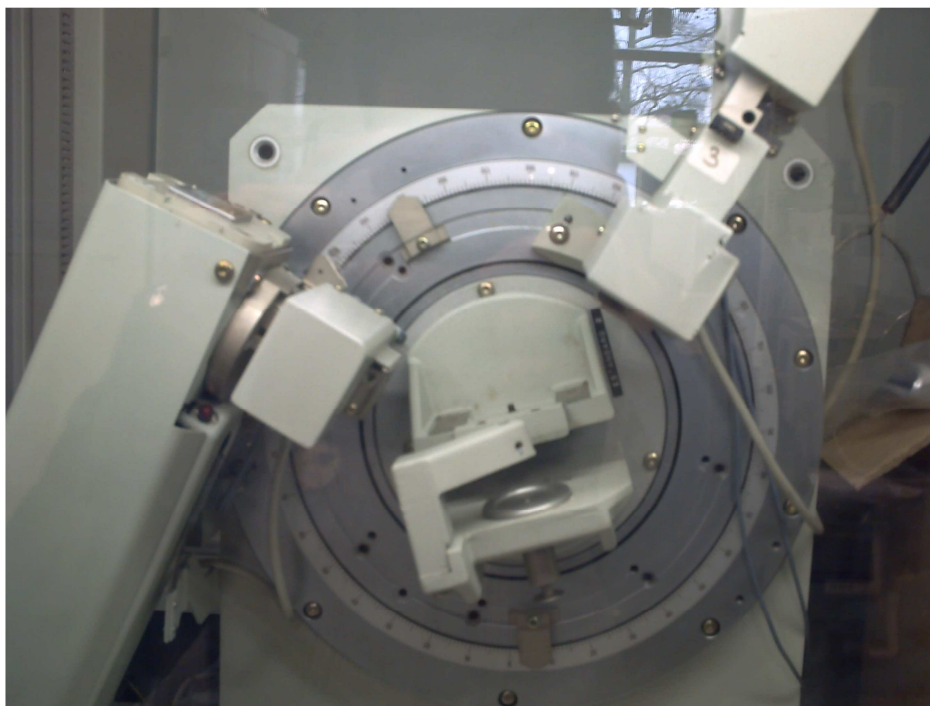


Figura 2.10: *Imagen del difractómetro D5000 de la marca Siemens*

2.2.2. Análisis termo-magnético

Para llevar a cabo el presente proyecto de investigación sobre las aleaciones con memoria de ferromagnética, ha sido necesario caracterizar la aleación de forma térmica y magnética. Para la caracterización térmica de la aleación se ha empleado el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), mientras que para la caracterización magnética se ha empleado el magnetómetro SQUID.

2.2.2.1. Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)

Las características termodinámicas de la transformación martensítica se han determinado mediante Calorimetría Diferencial de Barrido. Se trata de una técnica termo-analítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas a la misma temperatura.

El calorímetro diferencial de barrido (DSC) que hemos empleado en la caracterización térmica de la muestra es un DSC modelo TAQ100. Este dispositivo consta de dos termopares muy sensibles, con un porta-muestras de idéntica masa (para no alterar la medida) cada uno. Un porta-muestras se encuentra totalmente vacío y en el otro se colocará la muestra a analizar. El calorímetro suministra calor a ambos porta-muestras y hace una comparativa entre los dos termopares, para que no exista diferencia de temperaturas entre ellos y la temperatura varíe de forma constante en ambos. Esta

comparativa se realiza en procesos de subida y bajada de temperatura (en nuestro caso a una velocidad de 10°C por minuto). El rango de temperaturas de trabajo en el DSC depende del cabezal que se emplee. Se ha dispuesto de tres cabezales distintos, con tres rangos de temperatura distintos, el RSC (-80°C - 400°C), el FACS (ambiente- 700°C) y el LNCS (-198°C - 400°C). A lo largo del proyecto hemos utilizado los dos primeros, siendo necesario un proceso de calibración en el cambio de uno a otro. El DSC precisa de la utilización de gas inerte (nitrógeno) para evitar la oxidación de la aleación durante el proceso. El nitrógeno se suministra a una presión de 1 bar.

El calorímetro se maneja mediante el programa informático “Q Series”, y representa los resultados en el ordenador mediante el programa “Universal Analysis”. En la figura 2.11 se puede ver una imagen del Calorímetro Diferencial de Barrido.



Figura 2.11: A la derecha, imagen del Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC). A la izquierda, detalle visto desde arriba del cabezal RCS, en el que se aprecian los porta-muestras.

Durante el proceso, el DSC representa mediante el Universal Analysis los llamados termogramas (figura 2.12). En ellos se representa la diferencia de potencia calorífica que hay que aportar al porta-muestras vacío y al que contiene la muestra. Si la muestra no sufre ningún tipo de transformación, la diferencia de potencia calorífica entre ambos será constante y se obtendrá una línea recta. Pero si la muestra experimenta una transformación o una reacción química, será necesario suministrar al termopar que contiene la muestra una potencia calorífica diferente de la referencia para que la variación de temperatura entre ambos sea constante, ya que hay que tener en cuenta la potencia para incrementar la temperatura y la necesaria para la transformación (calor latente). Si el proceso que experimenta la muestra es exotérmico (libera calor), se demandará menor flujo de calor en la muestra que en vacío, mientras que si el proceso es endotérmico el flujo de calor requerido será mayor en la muestra que en el vacío. La variación de potencia calorífica entre los dos termopares se verá reflejada en el termograma y permite detectar las transformaciones que experimenta un material. También se pueden caracterizar las temperaturas a las que ocurren y los cambios de entalpías asociados a ellas. La transformación martensítica es una transformación de primer orden, y por lo tanto se representa en el termograma en forma de pico, del que se

puede obtener la temperatura de transformación, la variación de entalpía y de entropía. También se pueden detectar transformaciones de segundo orden con el DSC. Es el caso de la transición magnética, en la que se pasa del estado paramagnético al estado ferromagnético y viceversa, donde el cambio de entropía magnética provoca un cambio en la capacidad calorífica del material que hace que la línea base del termograma se desplace levemente. Todos estos procesos pueden apreciarse en la siguiente figura, en la que puede apreciarse un termograma “tipo”, de una muestra sometida a una rampa calentamiento/enfriamiento en el DSC entre -80°C y 400°C:

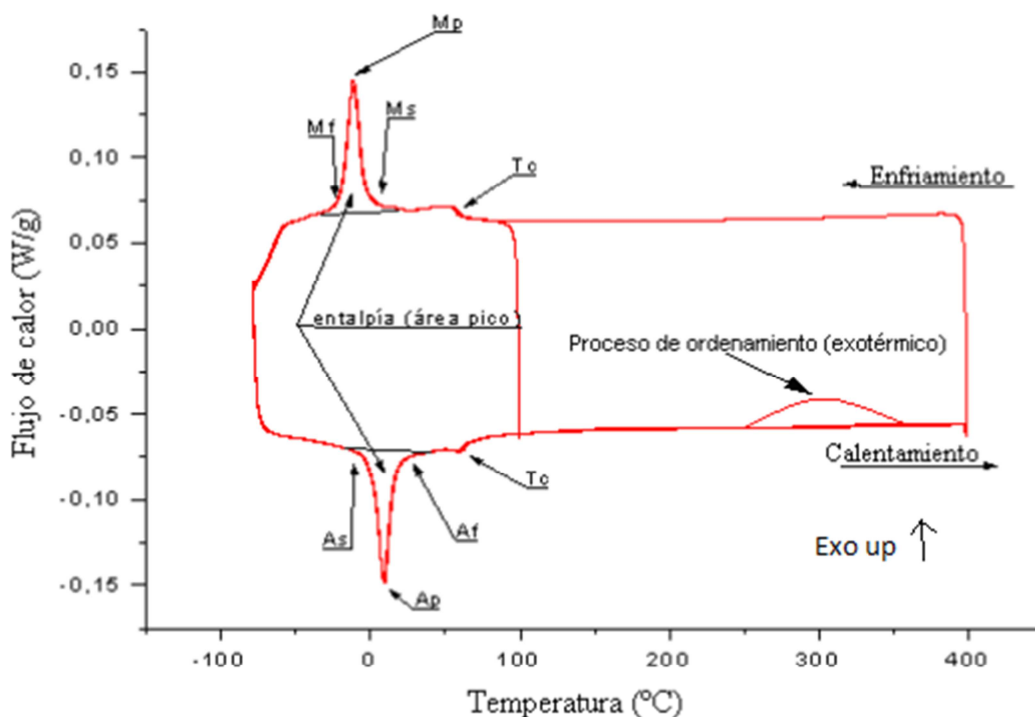


Figura 2.12: Termograma “tipo” de una muestra que ha sufrido un ciclo entre -80°C y 400°C.

En la figura 2.12 se pueden apreciar los distintos parámetros que pueden obtenerse de un termograma, como la temperatura de austenite start (As), austenite finish (Af), martensite start (Ms), martensite finish (Mf), temperatura del pico de transformación martensítica directa (Mp), temperatura del pico de transformación martensítica inversa (Ap), entalpías específicas de los picos de transformación martensítica (ΔH), histéresis térmica entre picos de transformación (Ap-Mp) y temperatura de Curie (Tc).

2.2.2.2. Magnetómetro SQUID

El equipo que hemos empleado en el análisis de las propiedades magnéticas de la aleación que hemos elaborado ha sido un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Concretamente, se trata del modelo SQUID Quantum Design MPMS XL-7. Este dispositivo es capaz de caracterizar la imanación y la susceptibilidad de pequeñas muestras de material en un amplio rango de temperaturas (1.7K-300K) y de campos magnéticos (0T-7T). En la figura 2.13 se puede ver una imagen del magnetómetro SQUID del que se dispone en el laboratorio.



Figura 2.13: Imagen del magnetómetro SQUID Quantum Design MPMS XL-7. En la parte izquierda se encuentra el criostato, en la parte derecha se encuentra el controlador de temperatura.

En nuestro caso, el magnetómetro SQUID se ha empleado para medir la dependencia de la imanación con la temperatura, aplicando bajo campo (100 Oe) y alto campo (6T). Los resultados obtenidos del bajo campo se utilizan para comparar los datos con los obtenidos en el DSC, mientras que los datos obtenidos del alto campo nos sirven para obtener el valor de la imanación de saturación. El momento magnético tiene mayor valor conforme disminuye la temperatura, estando la imanación de saturación muy cerca del “cero absoluto” (0K).

En conclusión, el objetivo de los estudios realizados con el magnetómetro SQUID es corroborar los datos obtenidos en el DSC, es decir, comprobar que los puntos característicos en nuestro estudio (pico de temperatura de Curie, pico de transformación de cambio de fase) ocurren al mismo tiempo, y además, obtener algún nuevo dato que sea de interés, como la imanación de saturación, que es un parámetro muy importante para el fenómeno de la “deformación inducida por campo magnético”.

3. ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

En esta sección se describen los pasos realizados para la obtención de las muestras que van a ser objeto de estudio. En particular, se describirá el proceso de elaboración de las aleaciones metálicas y la consiguiente caracterización micro-estructural y térmica llevada a cabo.

Como hemos dicho anteriormente, dado que apenas existen aleaciones FSMA comerciales, el primer objetivo de este proyecto es la elaboración de las aleaciones con la que se va a trabajar. Se trata de unas aleaciones ternarias compuestas de Níquel (Ni), Manganeso (Mn) y Galio (Ga).

Se han elaborado dos aleaciones (la 2ª a partir de la 1ª). Una de las aleaciones con temperatura de transformación martensítica por encima de la temperatura ambiente y la otra con temperatura de transformación martensítica por debajo, con el fin de estudiar las posibles diferencias entre la molienda mecánica en fase austenítica y en fase martensítica.

La aleación inicial que se pretende conseguir tiene una composición de un 50% de Níquel, un 28% de Manganeso y un 22% de Galio en porcentaje atómico. La aleación se ha de elaborar en base a los gramos de cada material, por lo que es necesario establecer la relación de pesos a partir del porcentaje atómico de cada elemento y su correspondiente masa molecular (Ni=58.69 g/mol; Mn=54.94 g/mol; Ga=69.72 g/mol).

ELEMENTO	RELACIÓN DE PESOS
Ni	$0.50 \times 58.69 = 29.346 \text{ g}$
Mn	$0.28 \times 54.94 = 15.383 \text{ g}$
Ga	$0.22 \times 69.72 = 15.339 \text{ g}$

Tabla 3.1: *Tabla con la relación de pesos necesarios para elaborar la aleación requerida.*

Obtenida la relación de pesos, se toman las cantidades necesarias de cada elemento. Para ello se toma como referencia el Níquel, que es el más difícil de cortar, y las cantidades de Manganeso y Galio irán en función del peso de Níquel. Como se pretende obtener una muestra final relativamente grande, de unos 25 gramos más o menos, se corta una porción de Níquel de aproximadamente 12 gramos. A continuación se procede a calcular las cantidades proporcionales de Manganeso y Galio mediante sencillas reglas de tres, y se obtienen las masas teóricas de ambos elementos. Se cortan el Manganeso y el Galio y se pesan para conseguir una aproximación a esas masas teóricas. Los resultados teóricos y reales se muestran en la tabla 3.2.

ELEMENTO	MEDIDA TEÓRICA	MEDIDA REAL
Ni	11.5911 g	11.5911 g
Mn	6.0757 g	6.1529 g
Ga	6.0792 g	6.0386 g

Tabla 3.2: Tabla con los datos teóricos y medidas reales de las masas de cada elemento presentes en la aleación.

El Manganese se encuentra en forma de copos, y tiene una gran cantidad de óxido en su superficie. Con el objetivo de limpiar el Manganese se ha realizado un ataque químico con una solución ácida de ácido nítrico (HNO_3) y agua (H_2O). La solución tiene una composición del 30% de HNO_3 y 70% de H_2O . En la tabla 3.3 se puede apreciar la variación en la masa del Mn después del ataque:

ELEMENTO	DESPUÉS DEL ATAQUE	MEDIDA FINAL
Ni	11.5911 g	11.5911 g
Mn	5.9901 g	6.1778 g
Ga	6.0386 g	6.0386 g

Tabla 3.3: Tabla con los datos reales de las masas de los elementos antes y después del ataque químico con solución ácida.

Una vez obtenida una masa próxima a la teórica de cada elemento puede procederse a su fusión en el horno de arco. El proceso de fusión para la formación de la aleación es un proceso progresivo, de manera que se tendrá que repetir varias veces hasta que la muestra haya adquirido forma de pastilla. Entre proceso y proceso de fusión se ha ido comprobando el carácter magnético de la aleación, ya que se esperaba que la aleación resultante tuviera carácter ferromagnético. Esta propiedad se ha comprobado con un imán presente en el laboratorio. En la figura 3.1 se puede ver una imagen de la pastilla durante el proceso de fusión en el horno de arco.



Figura 3.1: Imagen de la pastilla durante el proceso de fusión, dentro del horno de arco.

Tras obtener la pastilla, como se ha comentado (2.1.3), la aleación presentará una baja homogeneidad composicional. Por ello se realizó un tratamiento térmico de homogeneización en el horno vertical consistente en un recocido a 800°C durante 6 horas. Posteriormente, se realizó un proceso de templado con agua y hielo a 0°C. Con este tratamiento de templado se produce un enfriamiento rápido de la muestra (“quench”), con lo que se retiene parcialmente el desorden atómico de la muestra a alta temperatura.

Tras realizar el tratamiento de homogeneización de la muestra y su posterior templado a 0°C, se realizó un primer análisis calorimétrico en el DSC para comprobar si la aleación que hemos creado presenta transformación martensítica. Para ello, se lijó la muestra templada a 0°C, para que quede limpia y para un mejor contacto térmico en el DSC entre la muestra y el porta-muestras. Se cortó un disco de pequeño espesor con la sierra Buehler Isomet Low speed Saw. De este disco se cortó una pequeña porción (concretamente, una masa de 58.02 miligramos) y se introdujo al DSC. En el calorímetro se sometió a la muestra a un análisis entre -80°C y 400°C (rango de temperaturas del RCS), abarcando un amplio rango de temperaturas puesto que se desconocía cuál iba a ser el resultado. La duración estimada del análisis fue de unos 90 minutos, y el termograma obtenido se representa en la figura 3.2.

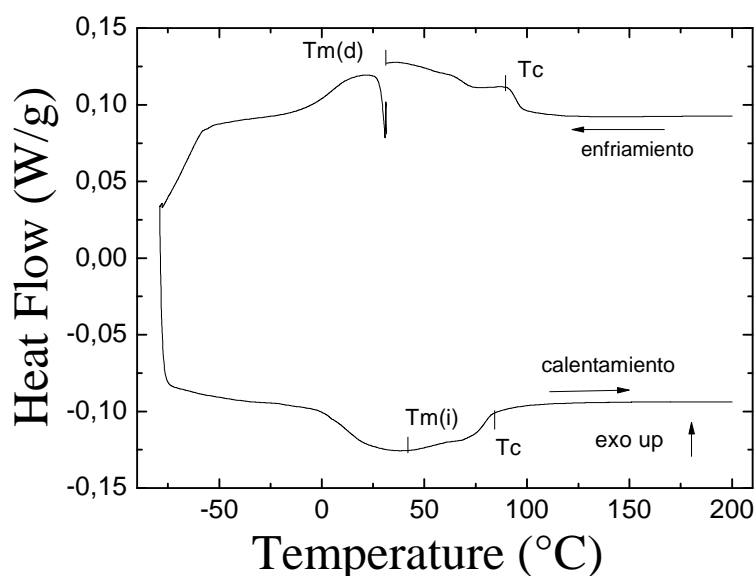


Figura 3.2: Termograma DSC de la muestra “As Cast” de NiMnGa, homogeneizada durante 6 horas a 800°C.

En el termograma se observa que al enfriar se produce un pico que abarca una anchura de unos 100°C. Al comienzo de dicho pico se ve una inflexión, que podría estar asociada a la transición magnética.

En el calentamiento se aprecia el mismo pico que se observa en el enfriamiento, con una anchura de unos 100°C, pero presenta histéresis respecto al pico observado en el enfriamiento. Esto indica que se produce transformación martensítica, aunque no está

muy bien definida. En el pico observado en el calentamiento también se observa una inflexión, que podría estar asociada a la transición magnética.

Los picos de transformación martensítica son muy anchos, lo que podría deberse a que la muestra no es del todo homogénea (ya que la composición de la muestra influye mucho en la temperatura de transformación martensítica). Al no ser la muestra homogénea, la transformación martensítica tiene lugar a varias temperaturas parecidas, pero no a la misma, por lo que los picos de transformación son anchos.

Con el fin de aumentar el grado de homogeneidad, se sometió a un nuevo tratamiento térmico de homogeneización en el horno vertical, esta vez durante 24 horas a 850°C.

El termograma correspondiente se muestra en la figura 3.3.

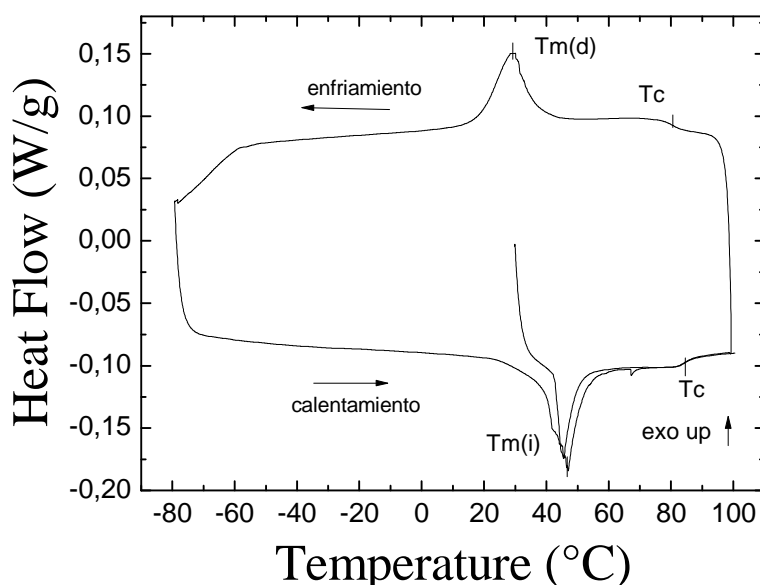


Figura 3.3: Termograma DSC de la muestra “As Cast” de NiMnGa, homogeneizada durante 6 horas a 800°C y posteriormente durante 24 horas a 850°C.

Observando el termograma obtenido, se puede ver que los picos de transformación martensítica son más estrechos y están más definidos, lo que indica que la muestra es más homogénea. Al ser los picos de transformación estrechos, la transformación martensítica ocurre en un rango de temperaturas muy pequeño, y puesto que la temperatura de transformación martensítica depende fuertemente de la composición, se deduce que la composición de esta muestra es muy parecida en toda su extensión, es decir, es una muestra con homogeneidad composicional.

Para corroborar la homogeneidad composicional de la aleación se analizó una muestra extraída del extremo opuesto del disco obtenido tras la fusión. El termograma se muestra en la figura 3.4.

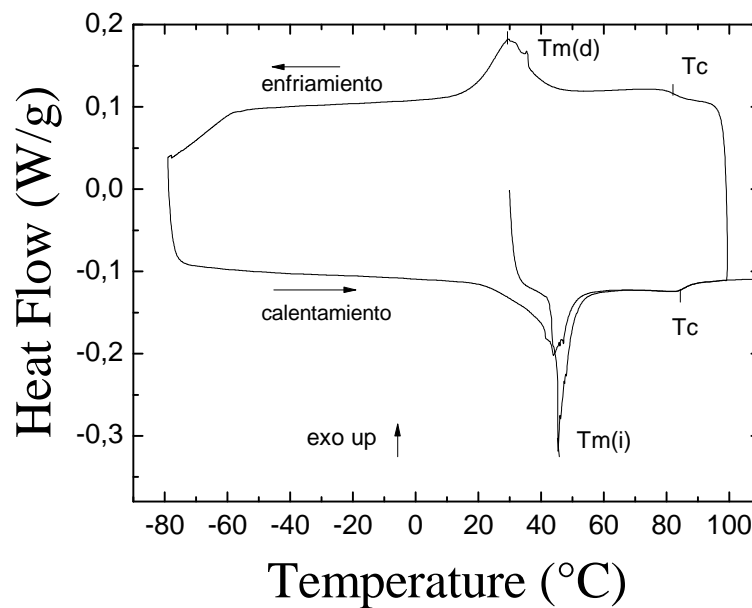


Figura 3.4: Termograma DSC de la muestra “As Cast” de NiMnGa, homogeneizada durante 6 horas a 800°C y posteriormente durante 24 horas a 850°C.

Los picos de transformación martensítica tienen lugar a la misma temperatura que en los termogramas de los análisis anteriores, lo que indica que la aleación es homogénea.

Por otro lado, los picos de transformación martensítica son mucho más estrechos y definidos que en el termograma anterior, lo que significa que la aleación es más homogénea. Además, la inflexión que antes se producía en el rango de temperaturas en el que ocurría la transformación ahora se produce a unos 100°C, fuera del rango de temperaturas de la transformación martensítica, por lo que puede tratarse de la transición magnética, que se produce a la temperatura de Curie (T_c).

Como se pretendía, esta aleación se encuentra en fase martensítica a temperatura ambiente, ya que la temperatura de transformación martensítica directa es de unos 40°C. Esto permitirá deformar la muestra en fase martensítica, y comparar los resultados con la muestra deformada en fase austenítica, que se elaborará a continuación. De aquí en adelante nos referiremos a esta aleación como “DM” (deformada en martensita).

Una vez elaborada esta aleación, se cortó un disco y se envió al Servicio de Apoyo a la Investigación (S.A.I), donde se examinó la aleación y con ayuda del Microscopio Electrónico de Barrido se halló la composición exacta de la aleación.

Aleación “DM”

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN (at%)
Ni	49.25
Mn	27.50
Ga	23.25

Atendiendo a los resultados, se comprobó que la composición final de la aleación no discrepaba de la ideal, y que por tanto no sería necesaria ningún tipo de rectificación.

Para la elaboración de una aleación con temperatura de transformación martensítica por debajo de temperatura ambiente se cortó la aleación “DM” en dos partes iguales. Con una de las dos mitades se elaboró la nueva aleación. A esta nueva aleación, que a temperatura ambiente está en fase austenítica, la denominaremos “DA” (deformada en austenita). Esta nueva aleación se elaboró rectificándola con una pequeña masa de Galio, que hizo que la temperatura de transformación martensítica directa bajase unos grados. El objetivo era que la temperatura de transformación martensítica directa se encontrase ligeramente por debajo de la temperatura ambiente, lo suficientemente baja como para que a temperatura ambiente se encuentre en fase austenítica pero no tanto como para que no pueda ser medida con los equipos disponibles en el laboratorio. Como se ha dicho anteriormente, la temperatura de transformación martensítica depende fuertemente de la composición, y concretamente, depende del número medio de electrones por átomo de la aleación (e/a). Puesto que el Níquel contribuye con 10 electrones, el Manganeso con 7 y el Galio con 3, si se añade Galio aumenta la concentración del mismo a expensas de la concentración de Manganeso. El número medio de electrones bajará considerablemente, lo que se traducirá en una bajada de la temperatura de transformación martensítica. La composición atómica de la aleación “DA” es $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$.

La aleación “DA” se elaboró siguiendo el mismo procedimiento que para la elaboración de la aleación “DM”. La rectificación con Galio se llevó a cabo en el horno de arco, mediante fusión. Este caso fue más sencillo y más rápido que las fusiones anteriores, puesto que la masa a fundir era menor y además el Galio funde a baja temperatura, a 30°C. Concretamente, fueron necesarias 4 fusiones para obtener la segunda aleación.

Tras alear en el horno de arco, se sometió a la nueva aleación a un tratamiento térmico de homogeneización en el horno vertical, que duró 15 horas y la temperatura fue de 800°C.

Una vez realizado el tratamiento de homogeneización, se llevó a cabo un templado de la muestra en agua a 0°C, con el objetivo de conservar la estructura de la temperatura de templado y retener cierto desorden en la muestra. El termograma obtenido en el DSC se muestra en la figura 3.5.

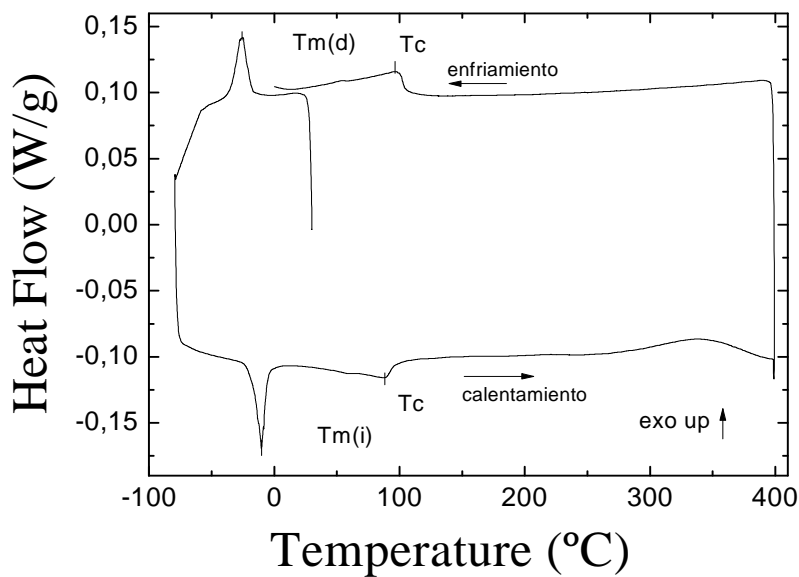


Figura 3.5: Termograma DSC de la muestra de la aleación “DA”, homogeneizada durante 15 horas a 800°C.

Observando el termograma, se puede apreciar que la temperatura de transformación martensítica ha bajado respecto a la anterior muestra. La temperatura de transformación martensítica directa se encuentra en torno a -10°C, por lo que se encuentra por debajo de la temperatura ambiente. Es decir, tenemos una aleación que a temperatura ambiente se encuentra en fase austenítica, por lo tanto se puede decir que ya tenemos nuestra segunda aleación definitiva y podemos comenzar con los estudios y la caracterización de las muestras.

Además, los picos de transformación martensítica son muy estrechos, lo que es indicativo de que la aleación es homogénea, como se ha explicado antes.

En la figura 3.6 se puede ver los termogramas correspondientes a las aleaciones “DM” y “DA” superpuestos, para apreciar mejor las diferencias entre ambos.

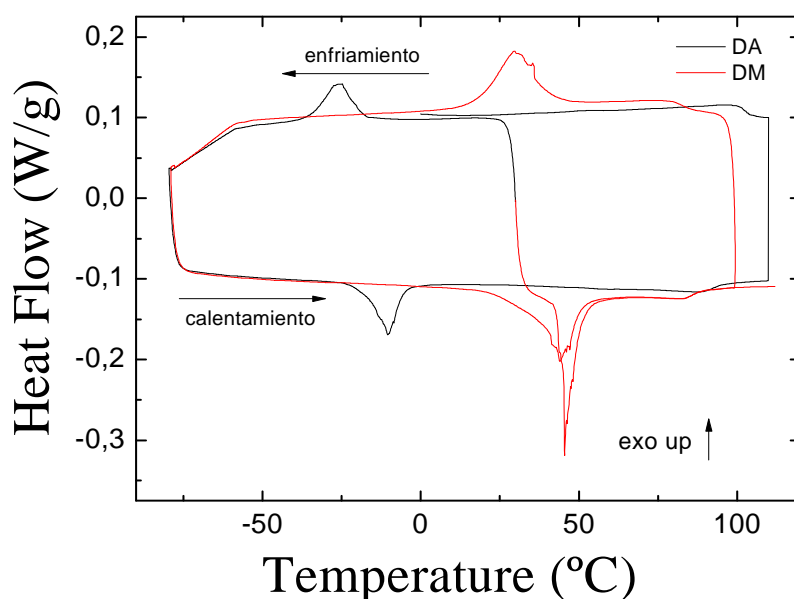


Figura 3.6: Gráfica comparativa de los termogramas de las aleaciones DA y DM.

En la figura anterior se puede ver las diferencias entre la aleación “DA” y la aleación “DM” en los valores de las temperaturas de transformación martensítica. Las temperaturas de transformación martensítica de la aleación “DA” son menores que las temperaturas de transformación de la aleación “DM”. Por el contrario, las inflexiones que podrían ser estar asociadas a la transición magnética se producen a mayor temperatura en la aleación “DA” que en la aleación “DM”.

Una vez elaboradas la aleación “DA”, se cortó un disco de la misma y se envió al Servicio de Apoyo a la Investigación (S.A.I.), donde se examinó y con ayuda del Microscopio Electrónico de Barrido se halló la composición exacta de la aleación.

Al obtener los resultados, se comprobó que la composición final de la aleación “DA” no discrepaba de la ideal, y que por lo tanto no sería necesaria ningún tipo de rectificación.

Aleación “DA”

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN (at%)
Ni	49.59
Mn	27.99
Ga	22.42

Además de obtener los resultados de la composición exacta de la aleación, se tomaron imágenes de la muestra con el Microscopio Electrónico de Barrido para detectar la existencia de precipitados, poros, grietas...etc. En la figura 3.7 se pueden ver algunas de las imágenes tomadas de la superficie de las aleaciones:

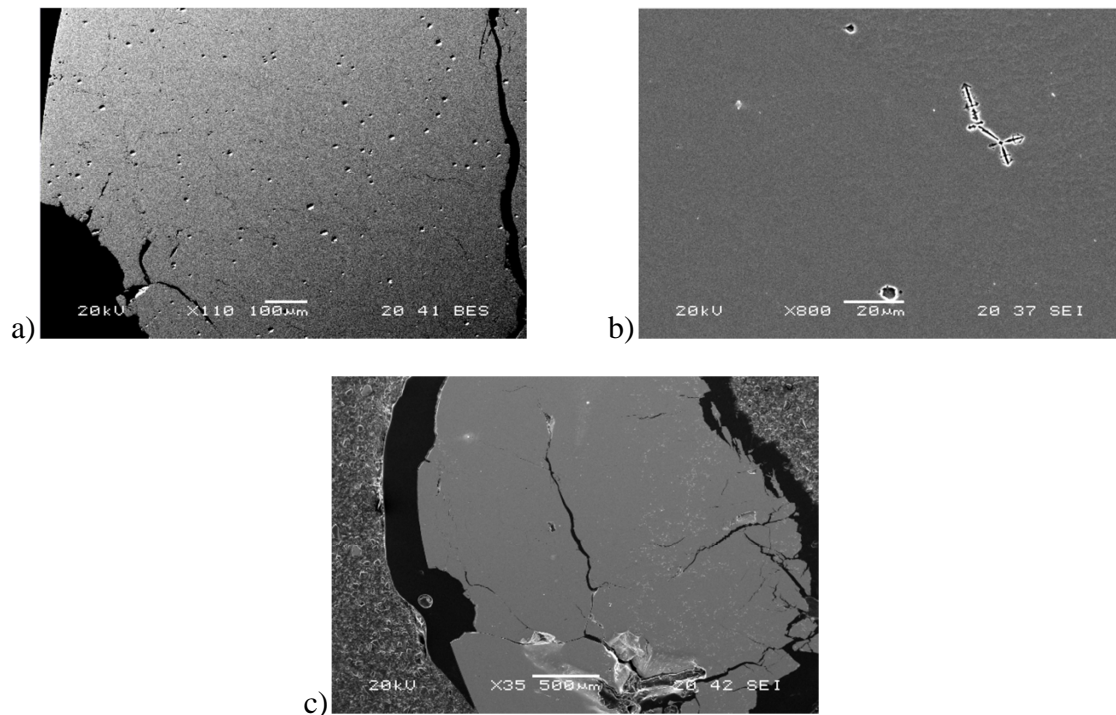


Figura 3.7: Imágenes de las aleaciones “DA” y “DM” tomadas con el Microscopio Electrónico de Barrido.

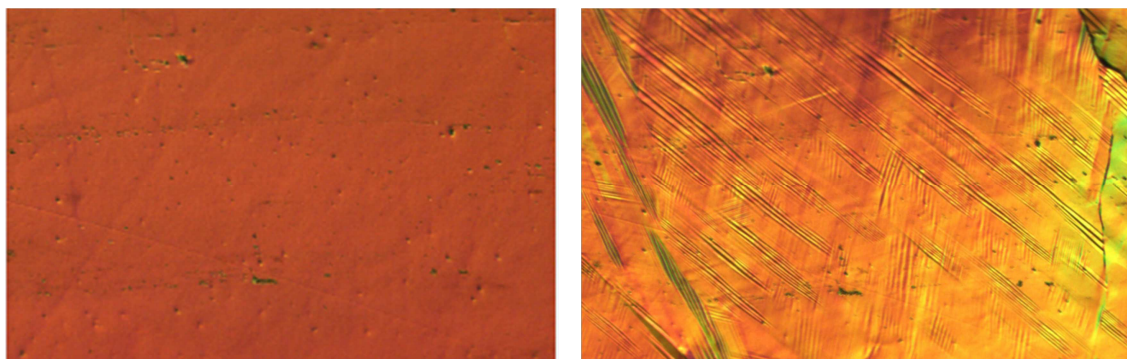
En las distintas fotografías de la figura 3.7 se pueden ver las grietas y los poros existentes en la superficie de la aleación. Además, se puede ver la existencia de un precipitado en la superficie (figura 3.7 b)).

A continuación se procedió a la caracterización micro-estructural de las aleaciones (relieve martensítico, precipitados...) mediante el Microscopio Óptico, del que se dispone en el departamento, y con el que se puede apreciar el cambio de fase de martensita a austenita, y viceversa.

Para poder observar con precisión los cambios producidos a través del microscopio, es necesario que la muestra tenga dos caras plano-paralelas, por lo que en primer lugar se cortó un disco de la pastilla de la aleación “DA”. Tras cortar el disco, se procedió al pulido de una de las dos caras plano-paralelas, primero con las lijas Buehler, en orden decreciente de tamaño de grano (400, 800, 1200, 2500, 4000). Después de las lijas, se llevó a cabo un lijado todavía más preciso con los paños de pulido, que poseen micro-partículas de diamante que pulen la superficie hasta $0.025\mu\text{m}$.

En el Microscopio Óptico se tomaron micrografías de la muestra con diferentes aumentos (50x, 100x, 200x, 500x) en un enfriamiento desde temperatura ambiente hasta -50°C , y posteriormente en calentamiento hasta la temperatura ambiente de nuevo (30°C). Esto nos permitirá observar la transformación martensítica. Se puede apreciar cómo partes de la muestra totalmente lisa van adquiriendo relieve y formando estructuras que indican que se está produciendo el cambio de fase de austenita a martensita y como al producirse un calentamiento ese relieve vuelve a cambiar logrando otra estructura final.

Gracias a los análisis realizados en el DSC sabemos que a temperatura ambiente la aleación se encuentra en fase austenítica, por lo que al realizar el pulido de una de las caras del disco no estamos puliendo ninguna variante de martensita y, a priori, todas las zonas de la cara del disco pulido transformarán visiblemente. Este proceso se observa claramente en las siguientes imágenes:

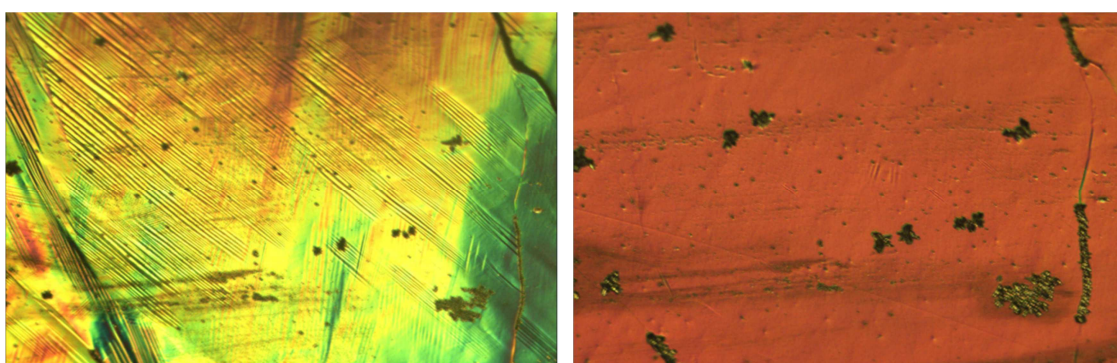


a) Fase austenítica (19.1°C)

b) Fase martensítica (-33.7°C)

Figura 3.8: Micrografías a distintas temperaturas con la lente de 50 aumentos durante un enfriamiento del disco desde temperatura ambiente hasta -50°C. En la primera (a), la muestra se encuentra en fase austenítica, y en la segunda (b), se encuentra en fase martensítica.

Observando las micrografías de la figura 3.8, se ve que al producirse la transformación martensítica directa durante el enfriamiento, van apareciendo las variantes de la martensita, que se aprecian claramente en la micrografía y que forman el característico relieve martensítico. En ambas micrografía se pueden ver unos puntos, que son poros. Además, en la figura 3.8 b) se aprecia una grieta en el margen superior derecho. A la hora de realizar el proceso inverso, es decir, un calentamiento desde -50°C hasta temperatura ambiente, se produce la transformación martensítica inversa y se pasa de tener fase martensítica a tener fase austenítica, con lo que se pierde el relieve martensítico de variantes en favor del relieve plano de la fase austenítica. Esto se aprecia con facilidad en la figura 3.9.



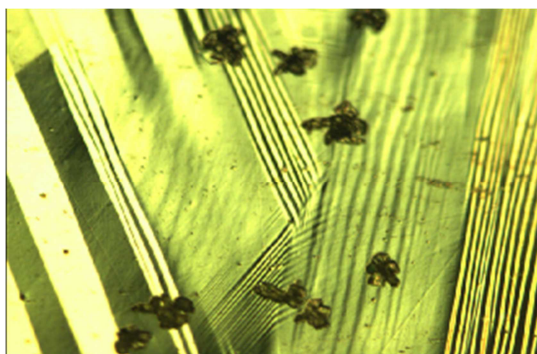
a) Fase martensítica (-37.5°C)

b) Fase austenítica (2.4°C)

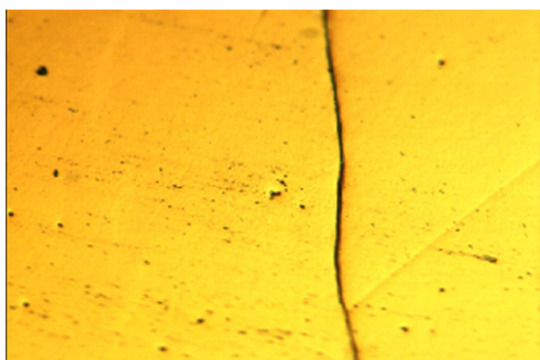
Figura 3.9: Micrografías a distintas temperaturas con la lente de 50 aumentos durante un calentamiento desde -50°C hasta temperatura ambiente. En la primera figura (a), la muestra se encuentra en fase martensítica, mientras que en la segunda (b), se encuentra casi en su totalidad en fase austenítica, pese a que todavía se aprecian pequeñas variantes de martensita.

En la figura 3.9 se aprecia la desaparición del relieve martensítico de variantes a favor del relieve plano de la fase austenítica. También se aprecia unos puntos negros en ambas micrografías, que son hielo durante el enfriamiento al que se somete a la aleación.

A continuación se puede ver distintas micrografías con lentes de distintos aumentos de estas variantes martensíticas y del relieve plano de la fase austenítica a diversas temperaturas, tomadas con el Microscopio Óptico. Hay que decir que las partes negras que se ven en las micrografías son hielo, que aparece a temperaturas muy bajas como consecuencia de la falta de hermetismo de la pletina en la que se encuentra el disco de caras plano-paralelas.



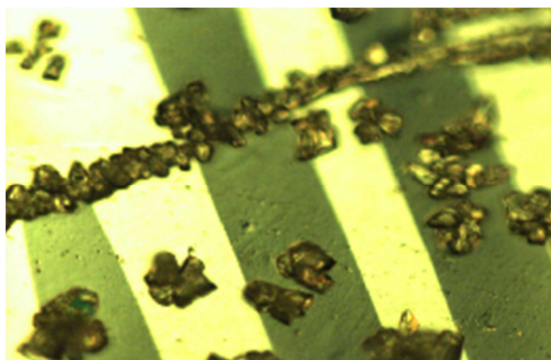
a) Fase martensítica (-47°C)



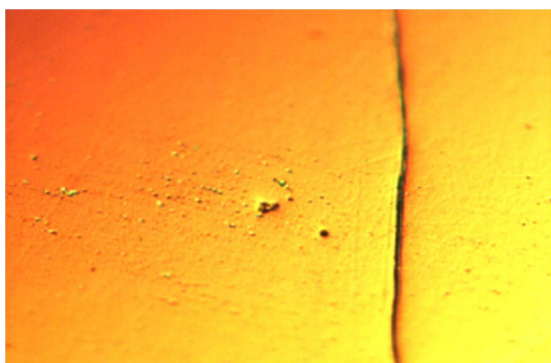
b) Fase austenítica (22°C)

Figura 3.10: Micrografías de la aleación con lente de 100 aumentos, donde se observan la estructura de variantes de la martensita (figuras a)), y el relieve plano de la fase austenítica (figura b)).

En las micrografías de la figura 3.10, realizadas con la lente de 100 aumentos, se puede observar con mayor detalle el relieve martensítico de variantes (figura 3.10 a)) y el relieve plano de la fase austenítica, en el que se ven también algunos poros y una grieta (figura 3.10 b)). Los puntos negros observados en la figura 3.10 a) son hielo, formado cuando la pletina alcanza temperaturas muy bajas.



a) Fase martensítica (-63.2°C)



b) Fase austenítica (23°C)

Figura 3.11: Micrografías de la aleación con lente de 200 aumentos, donde se observan el relieve martensítico de variantes (figuras a)) y el relieve plano de la fase austenítica (figura b)).

En las micrografías de la figura 3.11, realizadas en el Microscopio Óptico con la lente de 200 aumentos, se aprecia con gran detalle el relieve martensítico de dicha fase (figura 3.11 a)), y el relieve plano de la austenita, en la que se aprecian poros y una grieta (figura 3.11 b)).

Por último, se realizó una estimación del tamaño de grano de la aleación. En primer lugar, se realizó la estimación del tamaño de grano de la aleación en su forma original, es decir, sin moler. Para ello, se llevó a cabo un ataque químico de la muestra con sulfato de azufre, para una mejor observación de los tamaños de grano en el Microscopio Óptico. Se tomó una micrografía con la lente de 50 aumentos de una división de un milímetro en una regla. Se tomó esa medida como patrón y se comparó con la medida de una junta de grano en una micrografía hecha también con la lente de 50 aumentos.

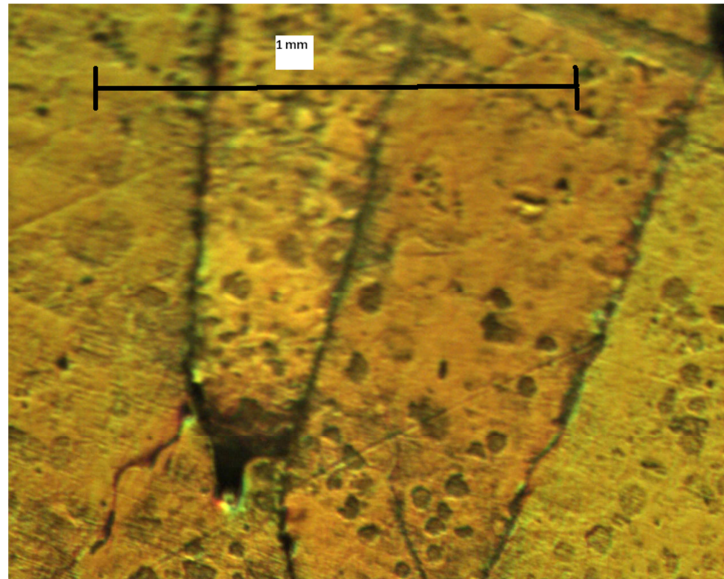


Figura 3.12: Micrografía comparativa de una junta de grano de la aleación con la medida de 1 milímetro de longitud, para estimar el tamaño de grano, realizada con la lente de 50 aumentos en el microscopio óptico.

En la figura 3.12 se ve la micrografía de la junta de grano comparada con la medida de 1 milímetro de longitud. De ella deducimos que el tamaño de grano de la aleación es de aproximadamente 0.5 milímetros, más o menos.

Para la estimación del tamaño de grano de la aleación molida se tomó una micrografía con la lente de 50 aumentos de la aleación en polvo y se comparó con la micrografía de una división de un milímetro de una regla con la misma lente. Esta comparación puede observarse en la figura 3.13.

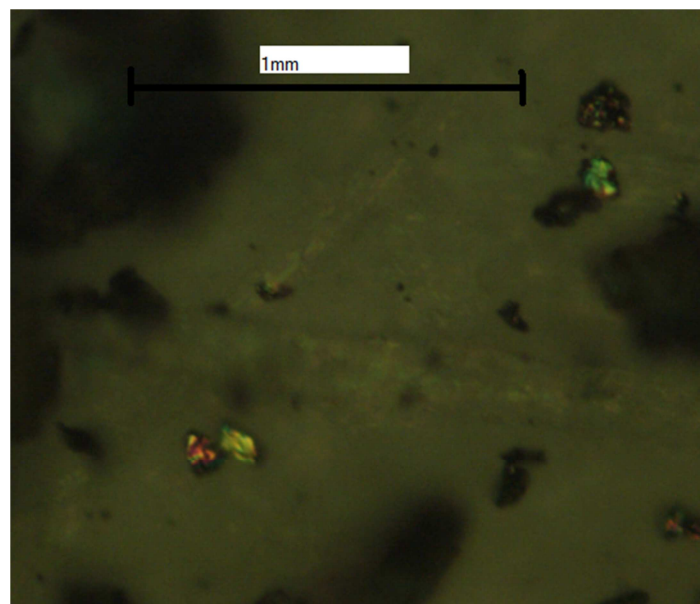


Figura 3.13: Micrografía comparativa de una muestra de polvo de la aleación Ni-Mn-Ga con la medida de 1 milímetro de longitud, para estimar el tamaño de grano de la muestra molida, realizada con la lente de 50 aumentos en el microscopio óptico.

De la figura 3.13 podemos estimar que el tamaño de grano de la aleación molida en polvo es de unos 0.05 milímetros, más o menos.

4. ESTUDIO EXPERIMENTAL

Una vez determinada la composición de la muestra y definida la transformación de fase, se presentan todos los datos obtenidos en la parte experimental del proyecto.

4.1. EFECTO DE LA MOLIENDA MECÁNICA EN LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

El objetivo es estudiar los efectos que produce la deformación mediante molienda mecánica en la aleación de NiMnGa que hemos elaborado. En particular, estudiaremos el efecto que la deformación provoca en los parámetros de la transformación martensítica de la aleación (temperaturas, entalpías, entropías...), en las temperaturas de Curie y en las propiedades magnéticas.

En primer lugar, con el objetivo de realizar el estudio de la influencia de la deformación en la aleación Ni-Mn-Ga que hemos elaborado, se ha realizado un análisis calorimétrico de una pequeña muestra de la aleación deformada en austenita (aleación DA). Se ha caracterizado la aleación Ni-Mn-Ga en su forma original, es decir, sin machacar, para más adelante poder compararla con los resultados obtenidos de la muestra machacada en polvo. Este análisis calorimétrico se ha realizado en el DSC. El termograma obtenido se muestra en la figura 4.1.

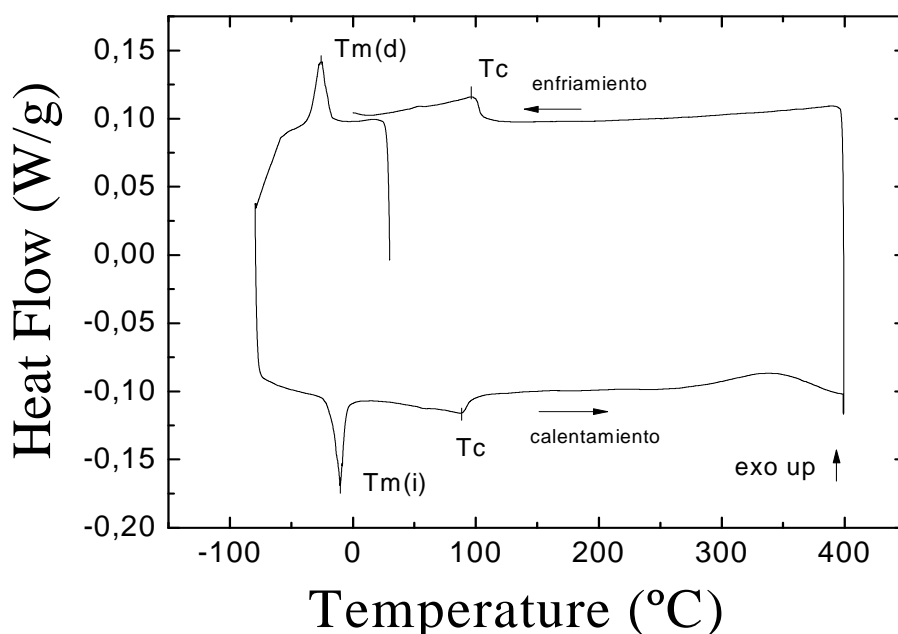


Figura 4.1: Termograma DSC de una muestra de la aleación DA en su forma original, sin machacar, homogeneizada durante 15 horas a 800°C y ciclada entre -80°C y 400°C.

En el termograma consideraremos un ciclo, en el que la muestra sufre un enfriamiento desde temperatura ambiente hasta -80°C, un posterior calentamiento hasta 400°C, y, finalmente, un enfriamiento hasta 0°C.

En este ciclo se pueden observar los picos de transformación martensítica. La transformación martensítica directa se produce a una temperatura de -24.7°C , mientras que la transformación martensítica inversa se produce a una temperatura de -10.4°C . La transformación martensítica directa e inversa no se producen a la misma temperatura, debido a la presencia de una histéresis de unos 14°C , provocada por la pérdida de energía en procesos disipativos. La transformación martensítica siempre lleva asociada esta histéresis.

Además, se observa en el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 400°C una inflexión y un pico. La inflexión se produce a una temperatura de 92.5°C , y la experiencia nos dice que seguramente se trate de la transición magnética, una transición de segundo orden. La temperatura a la que se produce se denomina temperatura de Curie. El segundo pico ocurre en torno a 350°C , y se trata de un pico exotérmico (en el que se libera calor), debido a la recuperación del orden atómico perdido con el templado. Durante el enfriamiento desde 400°C hasta -80°C observamos que la inflexión de transición magnética (temperatura de Curie) se produce ahora a una temperatura mayor (101.8°C).

Para comprobar si la inflexión que se observa en torno a 92.5°C es efectivamente una transición magnética, realizamos una medida en el magnetómetro SQUID para medir la dependencia de la imanación de la aleación con la temperatura, aplicando un campo magnético de baja intensidad (100 Oe), figura 4.2.

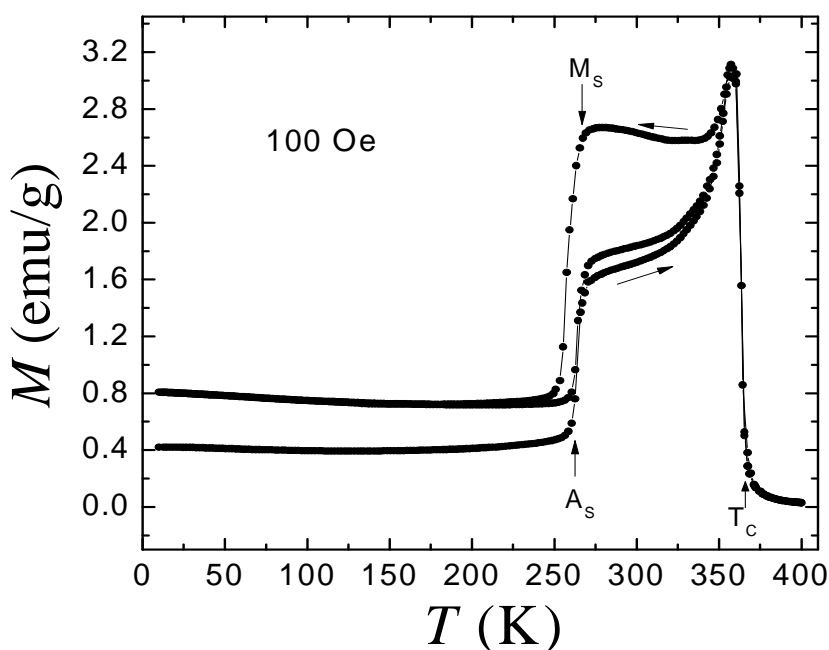


Figura 4.2: Gráfica correspondiente a una muestra sin machacar de la aleación DA, donde se representa la variación de la imanación de la muestra con la temperatura.

En la gráfica se representa una medida realizada con el magnetómetro SQUID en dos ciclos de calentamiento y uno de enfriamiento. En ella se aprecia claramente la evolución de la imanación de la aleación con la temperatura. Analizando primero uno de los ciclos de calentamiento, entre 0K y 250K la aleación presenta una imanación constante, entre 0.4 y 0.8 emu/g, es decir, es ferromagnética. A una temperatura de 250K se produce un salto de la imanación, que crece hasta 3.2 emu/g. A esta temperatura ocurre la transformación martensítica inversa. A una temperatura de unos 365K más o menos se produce una caída de la imanación hasta hacerse nula, es decir, la aleación pasa de ser ferromagnética a ser completamente paramagnética. Con todo esto, podemos confirmar que el pico que apreciábamos en el termograma DSC de la muestra a una temperatura de 92.5°C se trata del pico de transición magnética, y que, por tanto, la temperatura a la que se produce será la temperatura de Curie. Para apreciar mejor el hecho de que el pico observado a una temperatura de 92.5°C en el termograma de la muestra en su forma original se corresponde con la transición magnética, en la figura 4.3 se presentan ambas medidas superpuestas.

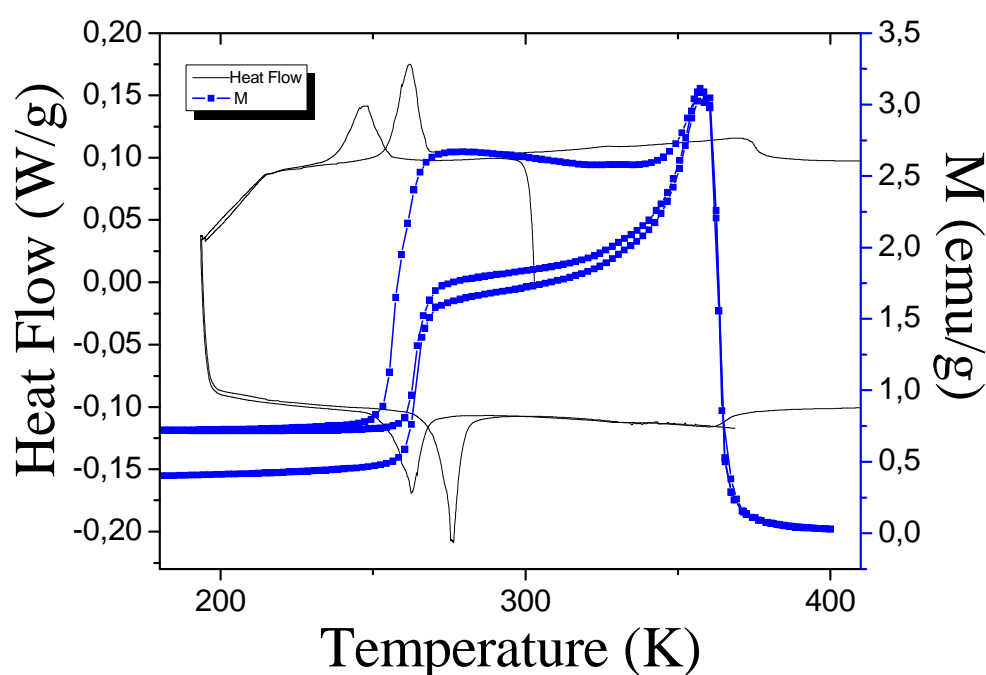


Figura 4.3: Gráfica comparativa en la que se superponen el termograma DSC de la muestra en su forma original y el resultado de la medida de las propiedades magnéticas de dicha muestra, en la que se representa la variación de la imanación con la temperatura.

Atendiendo a la figura 4.3, vemos que la caída de la imanación se produce exactamente a la misma temperatura que la inflexión observada en el termograma de la muestra sin machacar. Por lo tanto, podemos confirmar que la inflexión observada en el termograma está asociada a la transición magnética, que consiste en el paso de la aleación de ser ferromagnética a ser completamente paramagnética.

Una vez tenemos analizada nuestra aleación DA en su forma original (sin machacar), vamos a proceder a realizar un análisis calorimétrico de nuestra aleación machacada en polvo, para establecer una primera comparación entre la aleación DA sin machacar y machacada en polvo, y observar cómo afecta la molienda mecánica a los parámetros de la transformación martensítica y a la temperatura de Curie. Como siempre, el análisis se ha llevado a cabo en el DSC. La muestra en polvo se ha sometido de nuevo a un ciclado entre -80°C y 400°C y el termograma obtenido ha sido el siguiente, figura 4.4:

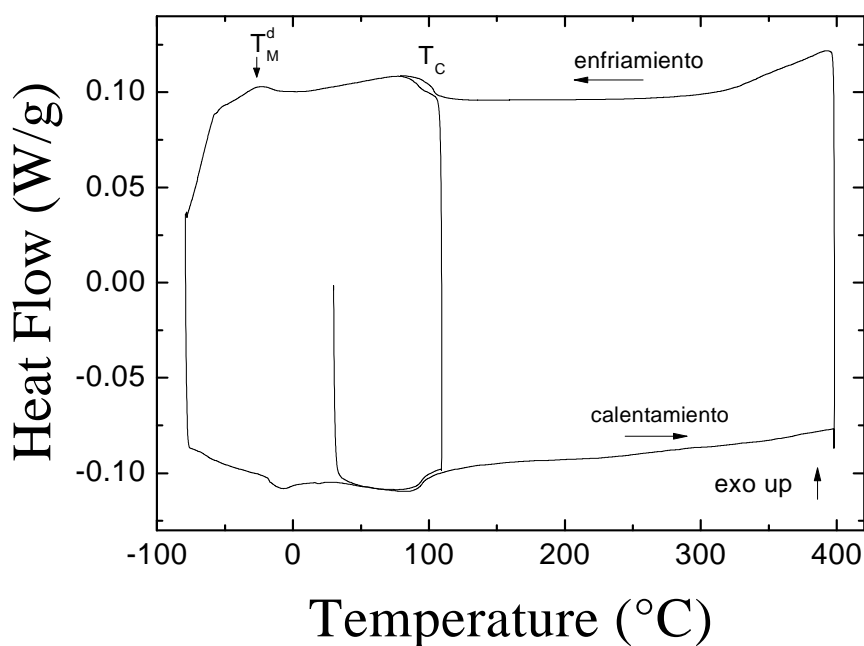


Figura 4.4: Termograma DSC de una muestra de la aleación DA molida en polvo, sometida a un ciclo entre -80° y 400°C en el DSC.

En este termograma consideramos un ciclo, que consta de un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 100°C , un enfriamiento desde 100°C hasta -80°C , un posterior calentamiento hasta 400°C y, finalmente, un enfriamiento desde 400°C hasta 90°C .

A simple vista vemos que sí se produce transformación martensítica en la muestra en polvo de la aleación DA. También apreciamos la inflexión de transición magnética, a una temperatura de 92.6°C , mientras que el pico exotérmico de alta temperatura ha desaparecido. De nuevo, para corroborar que la inflexión que apreciamos a una temperatura de 92.6°C sea la transición magnética de segundo orden, realizamos una medida en el magnetómetro SQUID de la muestra machacada midiendo la variación de la imanación con la temperatura. El resultado obtenido es el siguiente, figura 4.5:

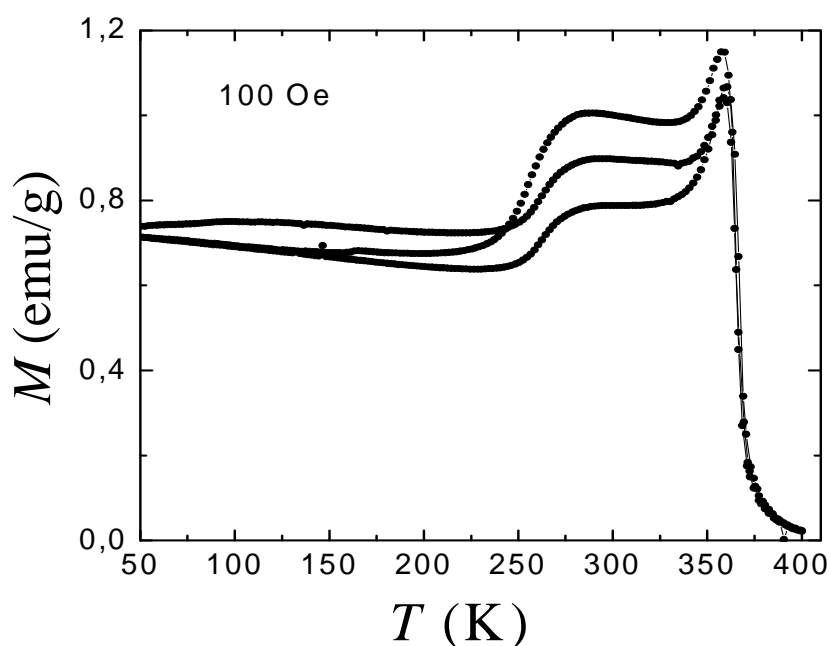


Figura 4.5: Gráfica correspondiente a una muestra molida en polvo de la aleación DA, donde se representa la variación de la imanación con la temperatura.

Como era de esperar, con estos resultados corroboramos que la inflexión que observamos a 92.6°C es la inflexión de transición magnética de segundo orden. Además, vemos que la temperatura de Curie es exactamente la misma en la muestra en su forma original y en la muestra machacada en polvo, por lo que se deduce que la deformación mediante molienda mecánica no afecta al valor de la temperatura de Curie. El hecho de que la inflexión que se observa en el termograma es coincidente con la caída de la imanación se aprecia mejor en la figura 4.6.

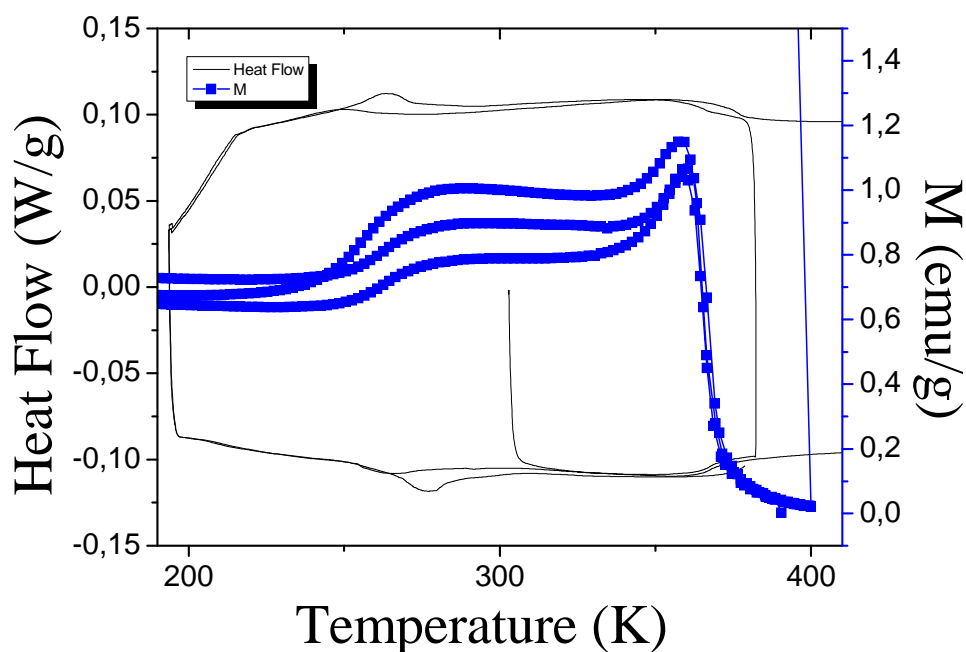


Figura 4.6: Gráfica comparativa en la que se superponen el termograma DSC de la muestra molida en polvo y el resultado de la medida de las propiedades magnéticas de dicha muestra, en la que se representa la variación de la imanación con la temperatura.

Echando un vistazo a la figura anterior, vemos que la caída de la imanación se produce exactamente a la misma temperatura que la inflexión observada en el termograma de la muestra molida en polvo. Por lo tanto, podemos confirmar que dicha inflexión está asociada a la transición magnética.

Con el objetivo de ver mejor las diferencias entre la muestra original y la muestra molida en polvo nos serviremos de la ayuda de la figura 4.7, en la que aparecen comparados los termogramas DSC de ambas muestras:

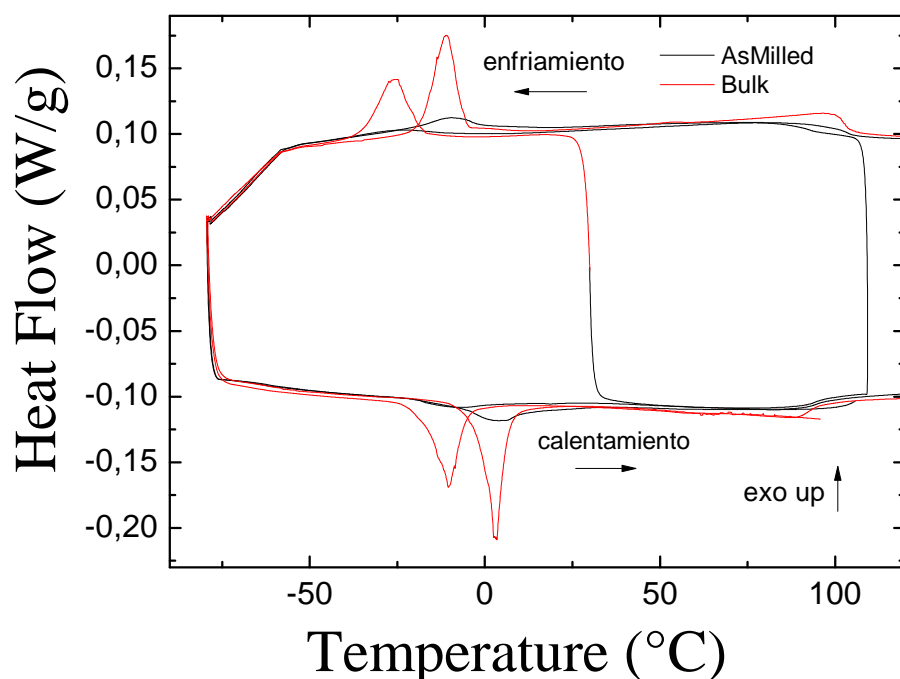


Figura 4.7: Comparativa de los termogramas DSC realizados a muestras de la aleación DA machacada en polvo y sin machacar.

En esta figura podemos ver con facilidad las diferencias entre la muestra original y la muestra molida en polvo.

Los picos de transformación martensítica directa e inversa se producen prácticamente a la misma temperatura en la muestra original y molida, sin embargo los picos de transformación son mucho menores y menos definidos en el termograma de la muestra en polvo, lo que se traducirá en un descenso importante de la variación de entalpía y en entropía en la transformación respecto a la muestra original, y presumiblemente de la fracción volumétrica de fase que transforma.

Para comprobar el efecto de la molienda mecánica en las propiedades magnéticas de la aleación, se realiza una medida en el magnetómetro SQUID bajo campo magnético de alta intensidad (6T) de la aleación DA en su forma original y molida. El resultado de esta medida se muestra en la figura 4.8:

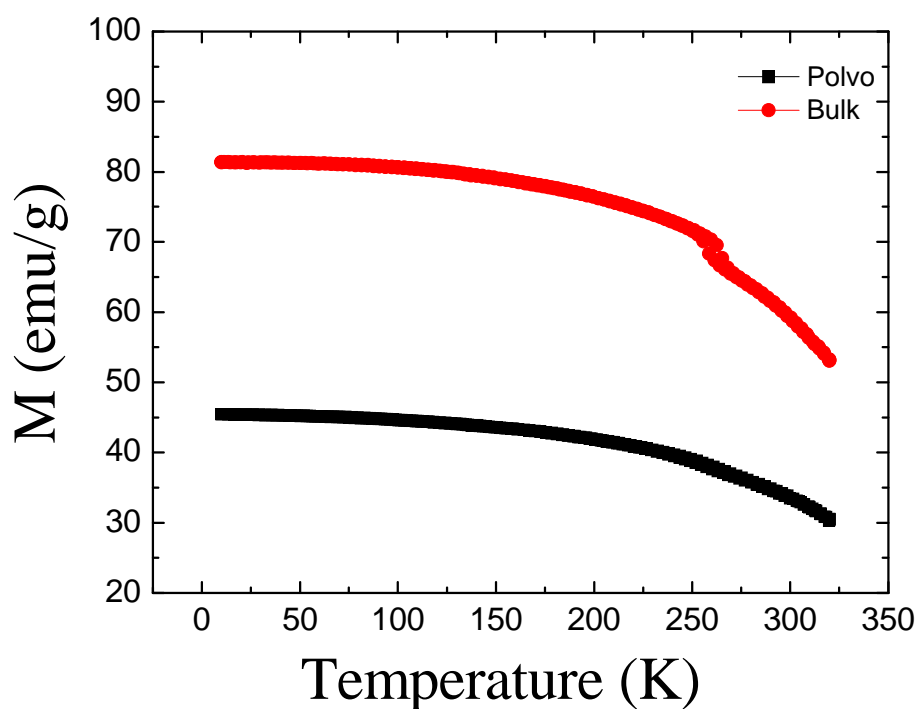


Figura 4.8: Representación de la variación de la imanación de saturación en función de la temperatura de dos muestras de la aleación DA, en su forma original y molida en polvo, bajo la acción de un campo magnético de alta intensidad (6T).

Se observa el efecto de la deformación mediante molienda mecánica en la imanación de la aleación. La imanación de la muestra molida en polvo es mucho menor que la imanación de la muestra en su forma original. La imanación de la muestra en su forma original desciende hasta la mitad de su valor inicial al molerla.

Con el objetivo de ver si la deformación afecta de la misma manera a la aleación deformada en austenita (aleación DA) y a la muestra deformada en martensita (aleación DM), realizamos un nuevo análisis calorimétrico, esta vez de una muestra templada de la aleación DM machacada en polvo. De este modo, podremos comparar los termogramas de las aleaciones DA y DM en polvo y observar las diferencias. El análisis se ha llevado a cabo en el DSC y se ha sometido a un ciclado entre -80°C y 400°C. El termograma obtenido ha sido el siguiente, figura 4.9:

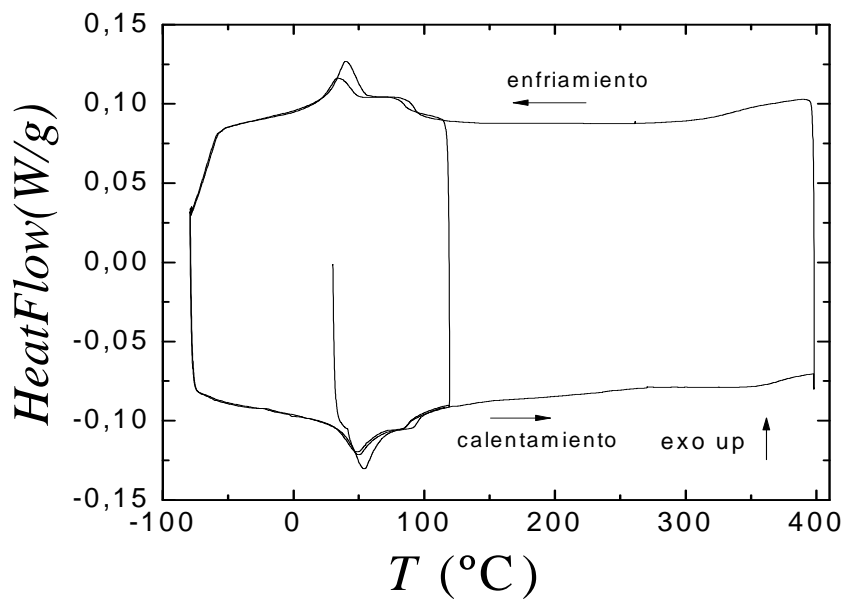


Figura 4.9: Termograma DSC de una muestra de la aleación DM molida en polvo, sometida a un ciclo entre -80°C y 400°C en el DSC.

En el termograma vemos que se produce transformación martensítica, directa e inversa, con la histéresis característica que acompaña a este proceso, así como una pequeña inflexión que puede estar asociada a la transición magnética. Para observar mejor las diferencias entre la aleación deformada en martensita y en austenita se presentan ambas medidas en la figura 4.10:

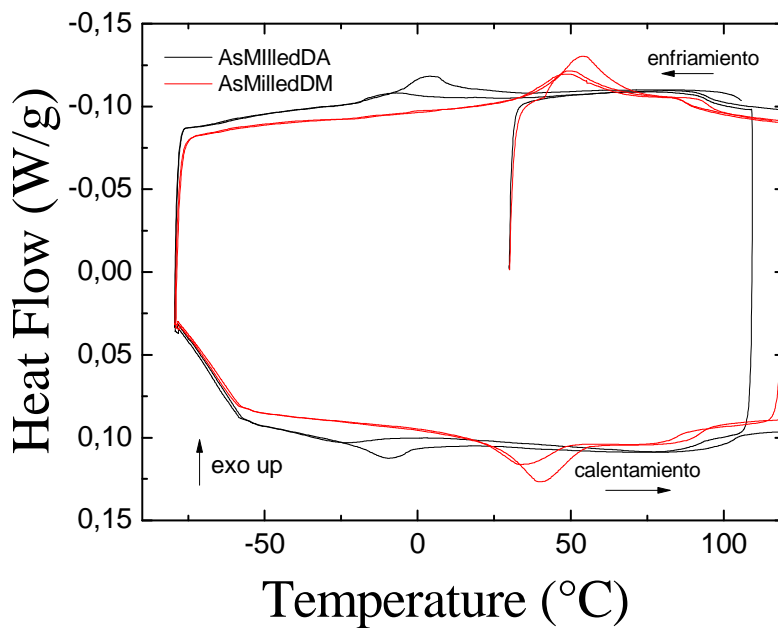


Figura 4.10: Comparativa de los termogramas DSC realizados a las aleaciones DA y DM: una muestra deformada en austenita, y otra deformada en martensita.

Como era de esperar, ambas muestras tienen temperaturas de transformación martensítica diferentes, ya que son dos aleaciones distintas de Ni-Mn-Ga que presentan transformación martensítica, una por debajo de la temperatura ambiente y otra por encima. Sin embargo, en este caso no se puede considerar una diferencia notable el hecho de que transformen a distintas temperaturas, sino que lo que nos interesa es el efecto que la molienda mecánica causa en ambas aleaciones. En realidad, las diferencias entre ambas no son muy significativas, en la aleación DM los picos de transformación son algo más grandes y están más definidos que en la aleación DA, por lo que la entalpía y entropía que acompañan al proceso serán también mayores.

Con todo esto, podemos decir, sin temor a equivocarnos, que la deformación causada por la molienda mecánica en las aleaciones Ni-Mn-Ga causa el mismo efecto en una primera aproximación en los parámetros de transformación martensítica y propiedades magnéticas indiferentemente de si la deformación se realiza con la aleación en fase austenítica o fase martensítica.

Nos interesa saber si en nuestro caso, en la aleación DA, se produce un proceso de estabilización térmica de la martensita, Este un fenómeno en el cual, tras algún tratamiento térmico o mecánico, se produce un aumento de las temperaturas de transformación martensítica inversa, A_s y A_f , sin modificar las temperaturas de transformación directa, M_s y M_f , generalmente observado sólo en el primer ciclo de transformación inmediatamente después del tratamiento.

Para saber si realmente se produce este efecto en nuestra aleación DA, sometemos una pequeña muestra de la misma a un análisis en el DSC entre -80°C y 150°C , ciclo que repetiremos 4 veces consecutivas, para ver la evolución de las temperaturas de transformación martensítica y comprobar si ocurre un proceso de estabilización de la martensita. El termograma obtenido se muestra en la figura 4.11.

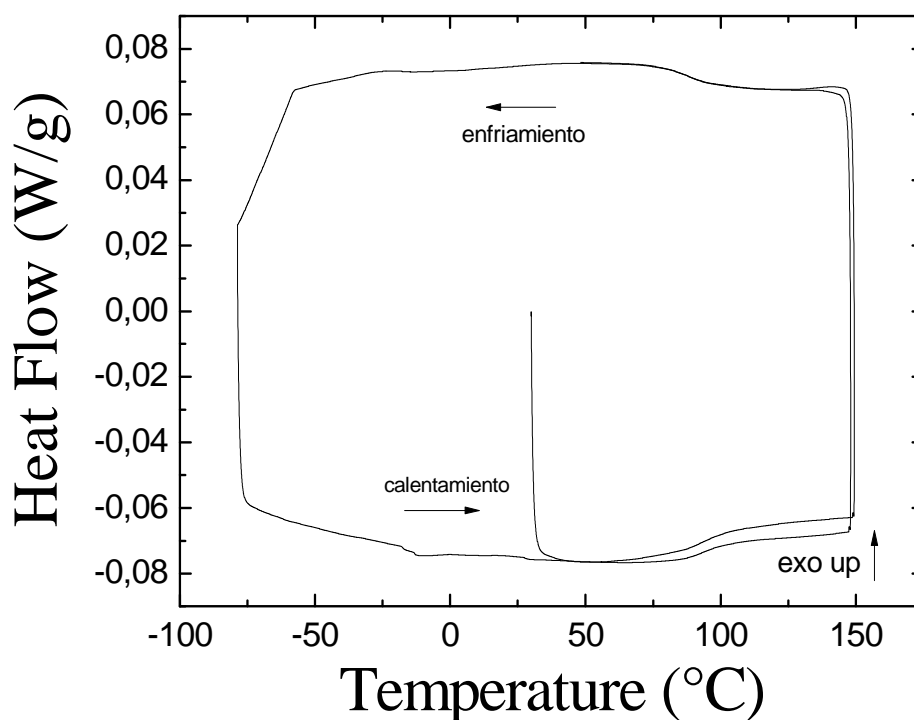


Figura 4.11: Termograma DSC de una muestra de la aleación DA machacada en polvo, sometida a 4 ciclos entre -80°C y 150°C , con el objetivo de ver si se produce un proceso de estabilización térmica de la martensita.

A la vista de los resultados, parece claro que no se produce ningún proceso de estabilización térmica de la martensita. Tras varios ciclos consecutivos las temperaturas de transformación martensítica permanecen invariables, por lo que deducimos que no hemos inducido el fenómeno de la estabilización térmica de la martensita a nuestra aleación mediante el templado a martensita desde alta temperatura.

4.2. ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE RECOVERY A ALTA TEMPERATURA. INFLUENCIA SOBRE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

Este estudio se ha llevado a cabo con el objetivo de analizar la influencia de los tratamientos térmicos en los parámetros de la transformación martensítica y en las propiedades magnéticas de la aleación Ni-Mn-Ga, tanto molida como en su forma original. Concretamente, este estudio se ha realizado con la aleación DA, que a temperatura ambiente se encuentra en fase austenítica.

En primer lugar se ha realizado un análisis calorimétrico de una pequeña muestra de la aleación en su forma original. Este análisis se ha llevado a cabo en el DSC, y la muestra se ha sometido a una rampa calentamiento/enfriamiento entre -80°C y 400°C . Se muestra en la figura 4.12:

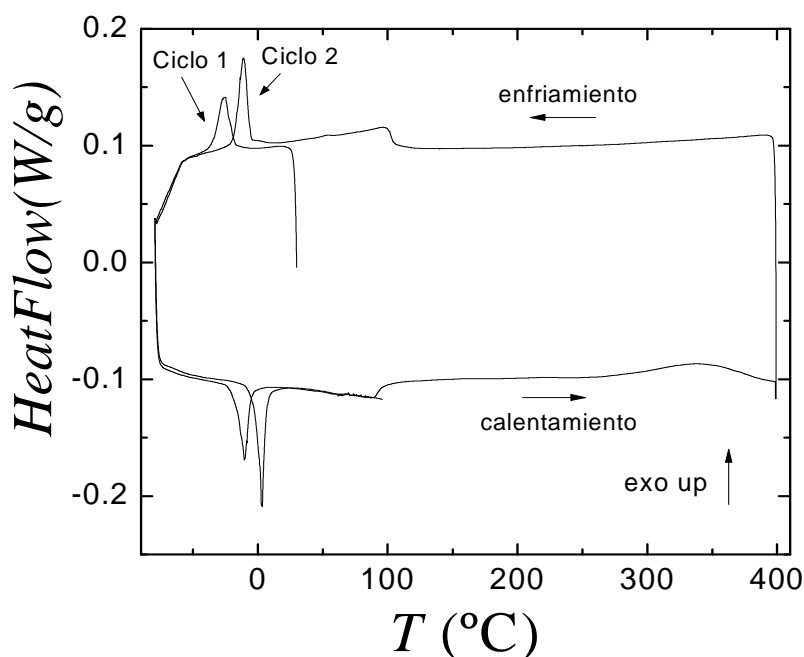


Figura 4.12: Termograma DSC de una muestra de Ni-Mn-Ga en su forma original, sin moler, sometida a un ciclo entre -80°C y 400°C .

En el termograma consideraremos dos ciclos: un ciclo en el que la muestra sufre un enfriamiento desde temperatura ambiente hasta -80°C , y posteriormente un calentamiento desde -80°C hasta temperatura ambiente, y otro ciclo en el que la temperatura de la muestra sube hasta 400°C , luego baja hasta -80°C y, finalmente, sube hasta temperatura ambiente.

En el primero de los ciclos se pueden observar los picos de transformación martensítica. La transformación martensítica directa se produce a una temperatura de

-24.7°C, mientras que la transformación martensítica inversa se produce a una temperatura de -10.4°C. La transformación martensítica directa e inversa no se producen a la misma temperatura, debido a la presencia de una histéresis de unos 14°C, provocada por la pérdida de energía en procesos disipativos. La transformación martensítica siempre lleva asociada esta histéresis.

El segundo ciclo transcurre en un intervalo de temperatura mucho más amplio, desde -80°C hasta 400°C. En el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 400°C observamos una inflexión y un pico. La inflexión que se produce a una temperatura de 92.5°C puede que esté asociada a la transición magnética. El pico se produce en torno a 350°C, y se trata de un pico exotérmico (en el que se libera calor), debido a la recuperación del grado de desorden retenido por el templado. Durante el enfriamiento desde 400°C hasta -80°C observamos que la inflexión de transición magnética (temperatura de Curie) se produce ahora a una temperatura mayor (101.8°C), tras haber pasado el pico exotérmico, y que lo mismo les ocurre a la temperatura de transformación martensítica directa e inversa. Concretamente, la temperatura de transformación martensítica directa es -11.4°C, mientras que la temperatura de transformación inversa es 3.4°C. La histéresis que acompaña al proceso de transformación es exactamente la misma que en el primer ciclo, sin embargo los datos de temperaturas de transformación martensítica difieren mucho respecto a los del primer ciclo, lo que puede deberse al proceso exotérmico que se produce a alta temperatura. Además, se aprecia con claridad que, tras haber sufrido el proceso exotérmico, los picos de transformación martensítica son más estrechos y definidos. Puesto que sabemos que existe una relación entre la presencia del pico exotérmico y el grado de orden de la aleación, deducimos que dicho proceso exotérmico está asociado a un proceso de ordenamiento atómico de la muestra a alta temperatura. En resumen, al calentar la muestra en su forma original hasta 400°C se produce un ordenamiento atómico de la misma, que se traduce en un aumento del valor de las temperaturas de transformación martensítica y en un aumento del valor de la temperatura de Curie.

Con el objetivo de ver el efecto del tratamiento térmico de calentamiento hasta 400°C en las propiedades magnéticas de la aleación en su forma original, se realizó una medida en el magnetómetro SQUID de la variación de la imanación con la temperatura de la aleación en su forma original, calentada hasta 400°C y sin calentar. Esta medida se ilustra en la figura 4.13:

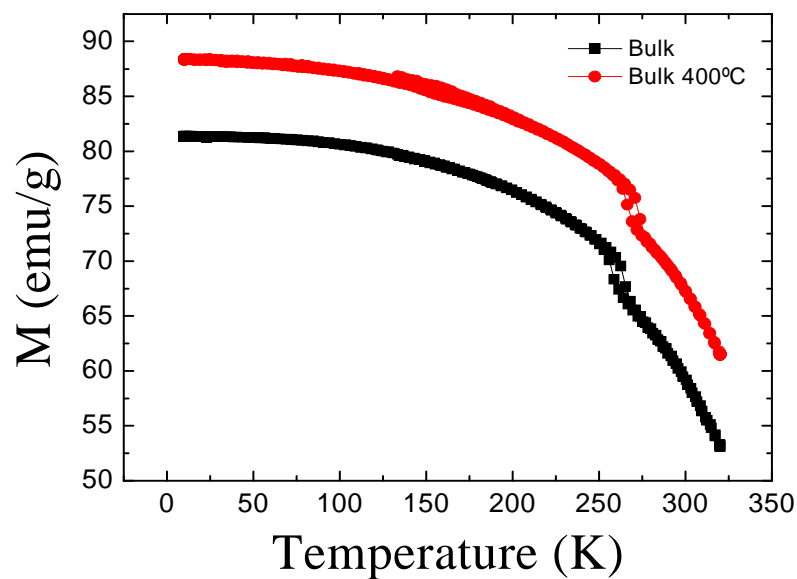


Figura 4.13: Representación de la variación de la imanación de saturación en función de la temperatura de una muestra de la aleación Ni-Mn-Ga en su forma original, recocida hasta 400°C y sin calentar.

En primer lugar, fijándonos únicamente en la medida de la muestra en su forma original sin calentar, se puede ver que la imanación decrece levemente con el aumento de temperatura, hasta que se produce la transformación martensítica (en torno a 260K), en la que la imanación decrece de forma considerable. El ciclo de enfriamiento es similar, pero lógicamente las transformaciones ocurren en el sentido inverso. Se puede apreciar la histéresis existente entre ambos ciclos, asociada a la transformación martensítica. Esta medida demuestra el hecho de que la transformación martensítica en nuestra aleación Ni-Mn-Ga es una transformación ferro-ferro. Es decir, si nos centramos en el ciclo de enfriamiento, la aleación experimentará un gran aumento de la imanación cuando se produce la transformación martensítica directa, por lo que pasa de ser ferromagnética a ser más ferromagnética aún.

Comparando ambas medidas, se aprecia que la imanación es mayor en la muestra recocida hasta 400°C que en la muestra sin calentamiento previo. Este hecho puede deberse al proceso de ordenamiento atómico que experimentan la muestra al calentarse hasta 400°C, ya que, como sabemos, dependiendo del grado de orden de la aleación los átomos de Manganeso estarán colocados en distintos lugares, por lo que el carácter magnético de la aleación cambiará, y con ello la temperatura de Curie. Se observa claramente el aumento del valor de la temperatura de Curie tras el tratamiento térmico de recocido, tal y como se apreciaba en el termograma DSC. Por lo tanto, se puede decir que los tratamientos térmicos de recocido afectan a las propiedades magnéticas de la aleación Ni-Mn-Ga, produciendo un aumento de la temperatura a la que se produce la transición magnética (temperatura de Curie).

A continuación se ha realizado un análisis calorimétrico de una pequeña muestra de la aleación molida. Este análisis se ha llevado a cabo en el DSC, y la muestra se ha sometido a una rampa calentamiento/enfriamiento entre -80°C y 400°C . Se muestra en la figura 4.14:

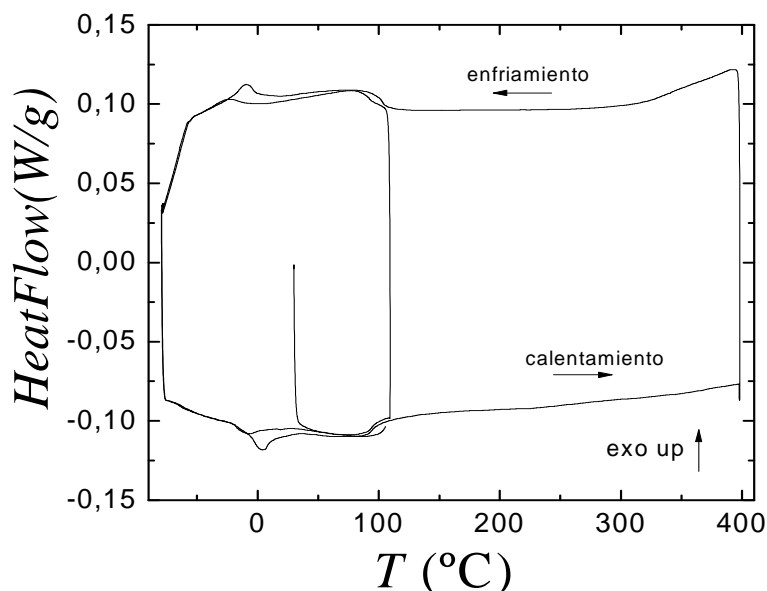


Figura 4.14: Termograma DSC de una muestra de Ni-Mn-Ga molida en polvo, sometida a un ciclo entre -80°C y 400°C .

En este termograma distinguiremos dos ciclos: el primero, que consta de un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 100°C , un posterior enfriamiento hasta -80°C y un calentamiento hasta temperatura ambiente, y el segundo ciclo, que consta de un calentamiento hasta 400°C , un enfriamiento hasta -80°C y, por último, una subida hasta temperatura ambiente.

En el primero de los ciclos se pueden observar los picos de transformación martensítica, que son pequeños y poco definidos, por lo que la entalpía y entropía asociadas a la transformación martensítica serán pequeñas. La transformación martensítica directa se produce a una temperatura de -24.3°C , mientras que la inversa se produce a -8.1°C .

En el segundo ciclo, en el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 400°C , observamos una inflexión. La inflexión se produce a una temperatura de 92.6°C , y seguramente esté asociada a la transición magnética. Durante el enfriamiento desde 400°C hasta -80°C observamos que la inflexión de transición magnética (temperatura de Curie) se produce ahora a una temperatura mayor (103.5°C), y lo mismo les ocurre a la temperatura de transformación martensítica directa e inversa. Concretamente, la temperatura de transformación martensítica directa es -9.9°C , mientras que la temperatura de transformación inversa es 3°C . La histéresis que acompaña al proceso de transformación es prácticamente la misma que en el primer ciclo, sin embargo los datos

de temperaturas de transformación martensítica difieren de los del primer ciclo. A pesar de no verse claramente el pico exotérmico las temperaturas de transformación martensítica y la temperatura de Curie aumentan. Además, se aprecia que, tras haber sufrido el calentamiento hasta 400°C, los picos de transformación martensítica son algo más estrechos y definidos.

En la figura 4.15 podemos ver la variación de las temperaturas de transformación martensítica tras el recocido hasta 400°C en la muestra molida y en su forma original.

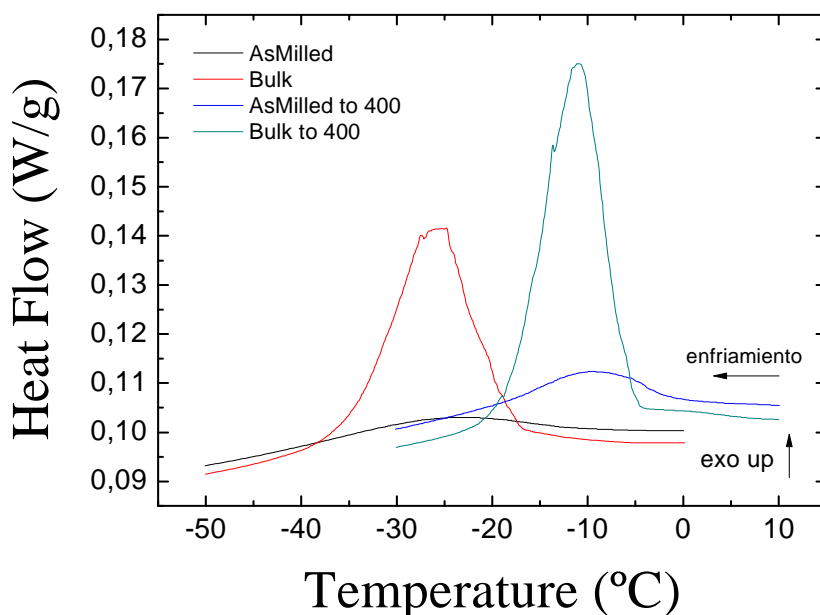


Figura 4.15: Gráfica comparativa centrada en los picos de transformación directa.

Respecto al pico exotérmico, en el termograma de la muestra sin machacar (figura 4.13) se aprecia un pico exotérmico que, como hemos dicho anteriormente, está asociado a un proceso de ordenamiento atómico de la muestra a alta temperatura. Sin embargo, en la muestra en polvo este pico exotérmico no aparece. Es decir, en la muestra molida no se detecta este pico exotérmico, lo que podría llevar a pensar que no se produce ningún proceso de ordenamiento al calentar hasta 400°C. En cualquier caso, en la figura anterior se ve la variación de las temperaturas de transformación martensítica por el hecho de haber recocido la aleación hasta 400°C en el DSC. Es decir, el calentamiento hasta 400°C afecta a la temperatura de transformación martensítica de la aleación, provocando un aumento de la misma del orden de 10°C, tanto en la muestra original como en la muestra machacada en polvo. Por lo tanto, aun sin haber sido detectado, pudiera tener lugar un proceso de ordenamiento cuya señal en el DSC podría quedar enmascarada por la subida de fondo.

A continuación, para tener una visión más clara de cómo han evolucionado los parámetros de la transformación martensítica (entalpía, entropía y temperatura), así

como las temperaturas de Curie, se adjunta una tabla de datos con las temperaturas características, tabla 4.1.

	T _{mi} (°C)	T _{md} (°C)	M _s (°C)	M _f (°C)	A _s (°C)	A _f (°C)	ΔH _i (J/g)	ΔH _d (J/g)	ΔS _i (J/Kg K)	ΔS _d (J/Kg K)	T _c (°C)
Polvo	-8.1	-24.3	-21.8	-31.1	-19.1	6.3	0.56	0.56	2.1	2.3	92.6
Bulk	-10.4	-24.7	-16.5	-35.2	-20.2	-4.7	3.3	2.8	12.6	11.3	92.5
Polvo 400°C	3	-9.9	-2.1	-20.1	-9.5	14.8	1.16	0.94	4.2	3.6	103.5
Bulk 400°C	3.4	-11.4	-5.8	-17.3	-3.6	7.03	4.11	3.5	14.9	13.4	101.8

Tabla 4.1: Valores de las variables termodinámicas de una muestra de Ni-Mn-Ga molida en polvo y en su forma original, ambas calentadas hasta 400°C y sin calentar.

Con el objetivo de ver el efecto del tratamiento térmico de calentamiento hasta 400°C en las propiedades magnéticas de la aleación molida, se realizó una medida en el magnetómetro SQUID de la variación de la imanación con la temperatura de la aleación molida, recocida hasta 400°C y sin recocer. Esta medida se ilustra en la figura 4.16:

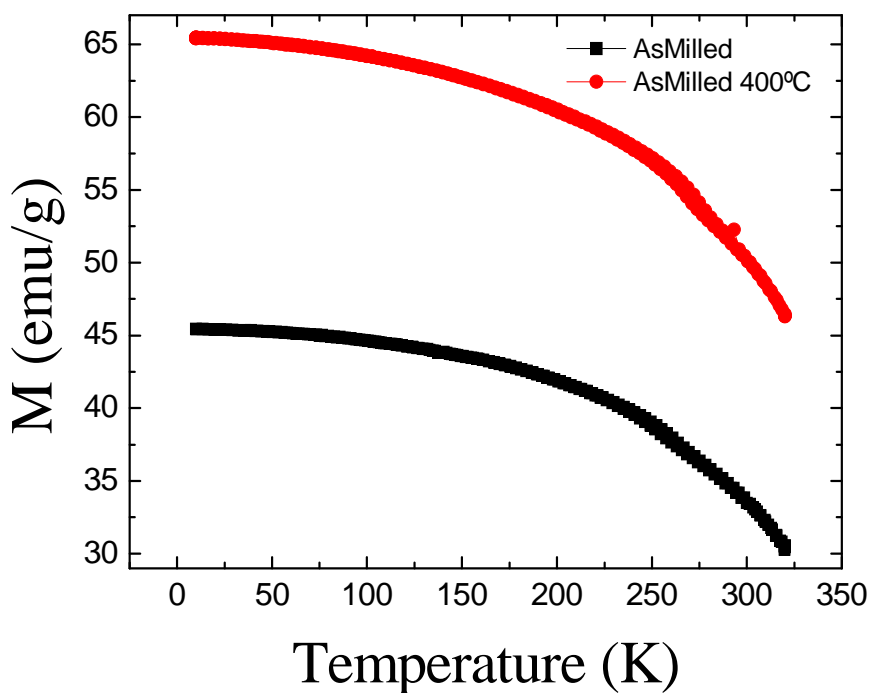


Figura 4.16: Representación de la variación de la imanación de saturación en función de la temperatura de dos muestras de Ni-Mn-Ga molidas en polvo, calentada hasta 400°C y sin calentar, bajo la acción de un campo magnético de alta intensidad (6T).

Se aprecia que el valor de la imanación de la muestra recocida hasta 400°C es mucho mayor que el valor de la imanación de la muestra sin recocer. El aumento que se observa es aproximadamente del 50%. Este hecho podría deberse a un proceso de ordenamiento atómico a alta temperatura (sabemos que el grado de orden de la aleación

influye en el carácter magnético), que podría no se aprecia en el termograma DSC debido a la subida de fondo.

En conclusión, podemos decir que la imanación de la aleación Ni-Mn-Ga está influenciada, principalmente, por dos factores: la deformación y el grado de orden atómico de la muestra. La deformación provoca un descenso enorme en la imanación de la aleación. Por otro lado, cuanto más ordenada se encuentre la aleación, mayor será el valor de la imanación.

Hasta ahora, en todas las medidas que hemos realizado en el calorímetro diferencial de barrido (DSC) hemos empleado el cabezal RCS. Este cabezal nos permite realizar medidas en un rango de temperaturas entre -80°C y 400°C y controla muy bien los cambios de temperatura, tanto en enfriamiento como en calentamiento.

Ya hemos observado en los termogramas de las muestras machacadas que no se observa ningún pico exotérmico de alta temperatura antes de los 400°C . Sin embargo, es posible que, debido a la molienda mecánica de la aleación, estos picos se produzcan ahora después de los 400°C de temperatura. Para poder comprobarlo emplearemos ahora el cabezal FACS, que permite realizar mediciones desde temperatura ambiente hasta 700°C . Este cabezal controla muy bien el calentamiento de la muestra, pero el enfriamiento no lo controla. De todas maneras, sólo nos interesa saber si existen picos exotérmicos a temperatura mayor de 400°C , así que no nos importa que la bajada de temperatura desde 700°C hasta temperatura ambiente no esté bien controlada.

Realizamos un análisis calorimétrico en el DSC, con el cabezal FACS, de una pequeña muestra en polvo de la aleación deformada en austenita. La muestra será sometida a un ciclado entre 0°C y 700°C , con dos calentamientos sucesivos desde temperatura ambiente hasta 700°C y un enfriamiento desde 700°C hasta temperatura ambiente, figura 4.17.

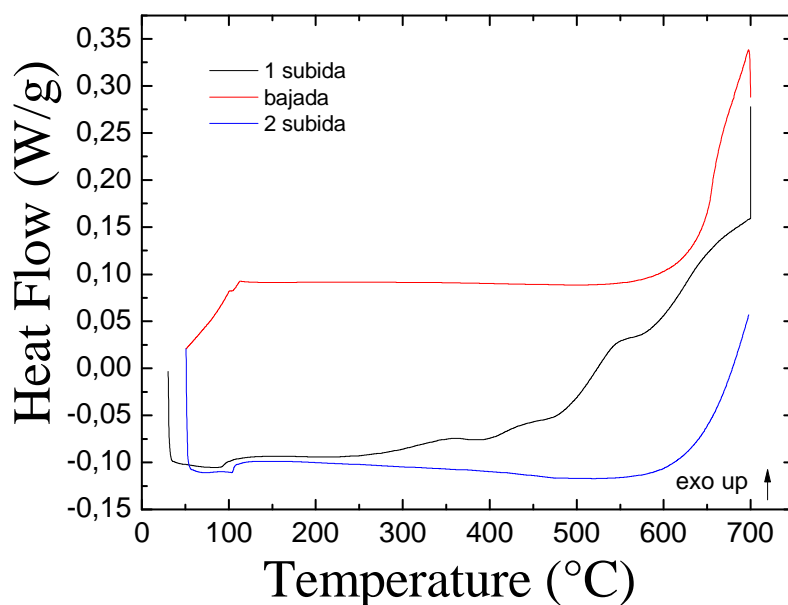


Figura 4.17: Termograma DSC de una muestra de Ni-Mn-Ga en polvo de la aleación deformada en austenita, ciclada entre 0°C y 700°C.

Respecto a este termograma, hay que decir que el primer calentamiento hasta 700°C se ha realizado con el objetivo de ver si existe algún pico exotérmico asociado a algún tipo de proceso de recovery de defectos que ocurre a alta temperatura, y el segundo calentamiento, cuando la muestra ya ha sufrido los supuestos procesos a alta temperatura, se ha realizado con el objetivo de establecer una línea base, respecto a la que considerar los picos exotérmicos de la primera rampa. Por lo tanto, ya que los picos de la primera rampa de calentamiento hay que mirarlos respecto a la línea base y no respecto a la horizontal, nos serviremos de la siguiente figura para analizarlos mejor. En la figura 4.18 se representa la resta de las dos rampas de calentamiento hasta 700°C:

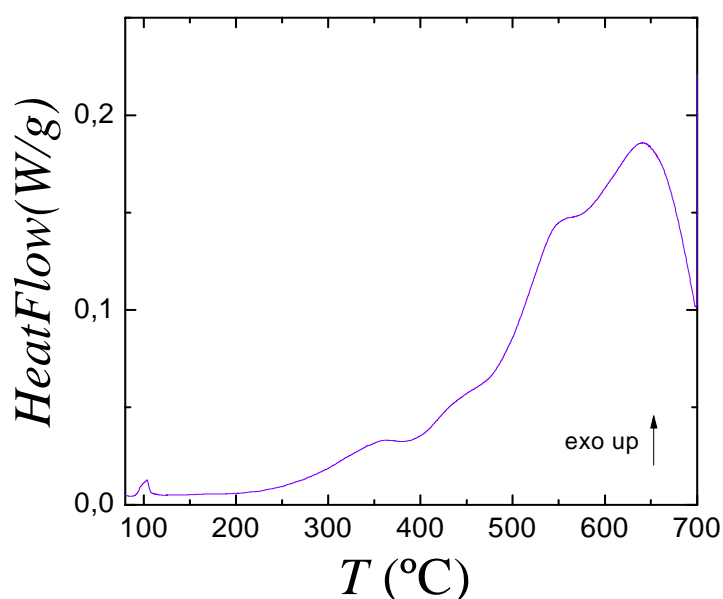


Figura 4.18: Gráfica que representa la diferencia entre la primera rampa de calentamiento hasta 700°C y la segunda rampa (una vez pasados ya los procesos exotérmicos que se producen a alta temperatura).

En esta gráfica se aprecian varios picos exotérmicos, que pueden asociarse a diversos procesos que, de momento, desconocemos. En primer lugar, observamos a una temperatura de 100°C un pequeño pico exotérmico. Evidentemente, se trata de trazos de la transición magnética que ya hemos analizado anteriormente. Los picos que nos interesan son los que se producen a más alta temperatura. A partir de 400°C de temperatura observamos tres picos exotérmicos. El primero de ellos se encuentra entre 400°C y 500°C y no está muy definido. El segundo, entre 500°C y 600°C, y el tercero, entre 600°C y 700°C, se aprecian con mucha más claridad.

En resumen, con esta medición realizada en el DSC con el cabezal FACS hemos confirmado que en la muestra molida en polvo se produce algún tipo de proceso exotérmico a una temperatura mayor de 400°C. El hecho de que en el segundo calentamiento los picos desaparecen ratifica el carácter irreversible de los procesos.

Como ya sabemos, en la aleación en su forma original, es decir, sin moler, el proceso de ordenamiento atómico se produce a una temperatura alrededor de 350°C. Sin embargo, en la aleación en polvo no se ve pico exotérmico alguno antes de los 400°C, sino que se aprecian algunos picos a temperaturas entre 400°C y 700°C. Por lo tanto una posibilidad es que, con la molienda de la aleación, estamos introduciendo en la muestra tensiones, deformaciones...de manera que la muestra necesitará mayor energía (es decir, mayor temperatura) para llevar a cabo el proceso de reordenamiento atómico. De momento, esto es sólo una posibilidad que habrá que verificar. Para ello realizaremos un análisis calorimétrico de la muestra introducida en el DSC con el cabezal FACS, ciclándola entre -80°C y 400°C, para ver qué efecto ha tenido el hecho

de aumentar su temperatura hasta 700°C. El termograma obtenido de este análisis ha sido el siguiente, figura 4.19:

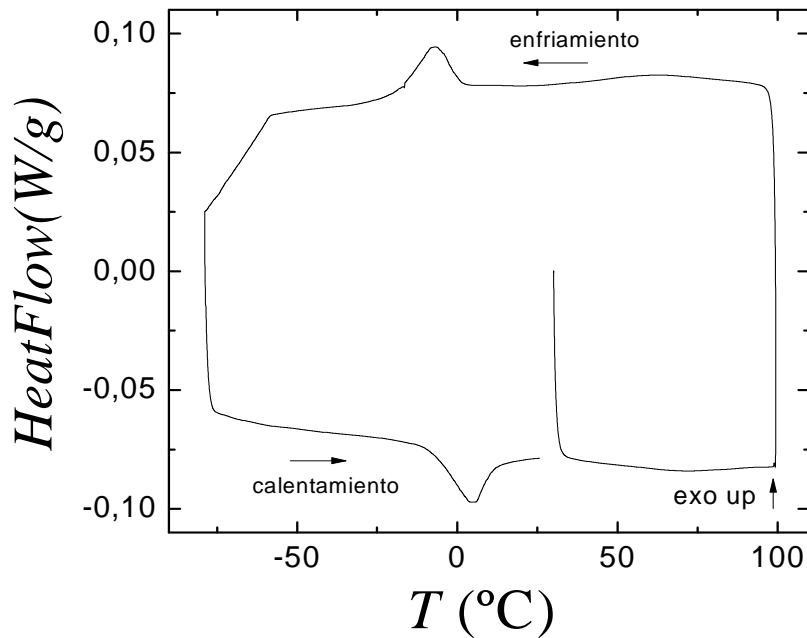


Figura 4.19: Termograma DSC de una muestra de la aleación Ni-Mn-Ga molida en polvo, sometida a un ciclo entre -80°C y 100°C, que previamente había sufrido un calentamiento en el DSC hasta 700°C.

En este termograma vemos únicamente los picos de transformación martensítica, no aparecen los picos de transición magnética puesto que se producen a una temperatura algo mayor. Respecto a los picos de transformación martensítica, puede verse a simple vista que están bien definidos y que son grandes.

La figura 4.20 muestra la comparación entre la muestra molida y subida hasta 700°C en el DSC con la muestra molida sin ningún tratamiento térmico.

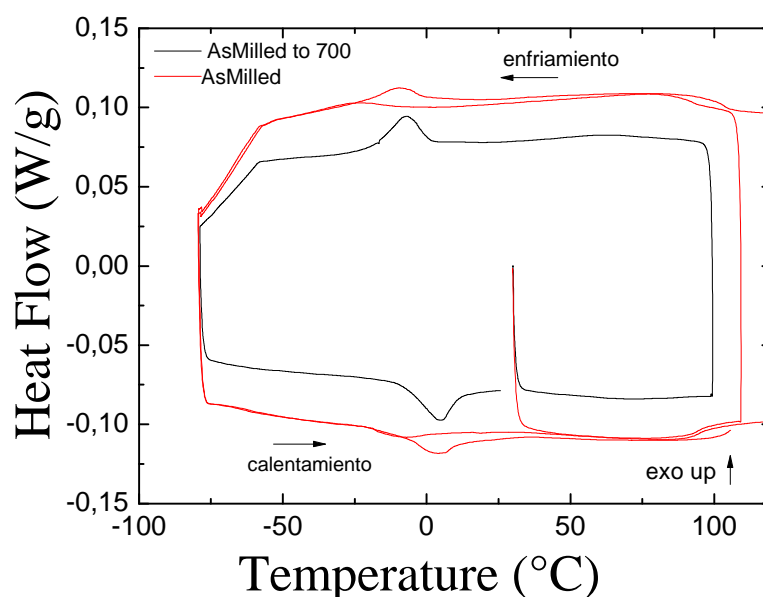


Figura 4.20: Gráfica comparativa de dos termogramas DSC, uno de la aleación molida en polvo y sin tratamiento térmico, y el otro de la aleación molida y subida hasta 700°C en el DSC.

En esta figura se ve claramente que los picos de transformación martensítica de la aleación molida son mucho menores y menos definidos que los picos de transformación de la muestra machacada y subida hasta 700°C en el DSC, es decir, la entalpía y entropía asociadas a la transformación son menores. Esto quiere decir que al subir hasta 700°C y pasar los picos exotérmicos de alta temperatura estamos influyendo en la transformación martensítica de la aleación, haciendo que transforme mayor cantidad de muestra y con mayor homogeneidad. Con toda probabilidad los picos exotérmicos a alta temperatura están asociados a procesos de recuperación de los defectos inducidos por la molienda en la aleación, de manera que tras haber experimentado estos procesos, la aleación será más homogénea y transformará mayor cantidad de aleación, con el consiguiente aumento de la entalpía y entropía de transformación. A continuación se presenta una tabla con los valores de entalpía y entropía de las transformaciones martensíticas directa e inversa de las muestras en su forma original, machacada en polvo y machacada y calentada hasta 700°C, tabla 4.2.

	ΔH_d (J/g)	ΔH_i (J/g)	ΔS_d (J/Kg K)	ΔS_i (J/Kg K)
Bulk	2.2	3.3	11.3	12.5
AsMilled	0.56	0.55	2.3	2.1
AsMilled 700°C	1.2	1.5	4.7	5.3

Tabla 4.2: Comparación de los valores de entalpía y entropía de la aleación en su forma original y machacada y calentada hasta 700°C.

En esta tabla se aprecia claramente que la entalpía y entropía asociadas a las transformaciones martensíticas directa e inversa se reducen al deformar mediante

molienda mecánica la aleación, y se ve cómo al calentar la aleación machacada hasta 700°C se recupera parte de esa entalpía y entropía perdidas.

En resumen, con estos resultados concluimos que los picos exotérmicos que se observaban en el termograma de la muestra machacada a temperaturas mayores de 400°C están asociados a algún tipo de proceso que afecta a los parámetros de la transformación martensítica de nuestra aleación. Se trata de procesos de eliminación de defectos causados por la molienda mecánica y recuperación de la microestructura.

4.3. ESTUDIO EN DETALLE DEL PROCESO DE RECOVERY DE LA MICROESTRUCTURA A ALTA TEMPERATURA

Con el objetivo de profundizar en el estudio de estos picos exotérmicos y los procesos a los que están asociados, realizaremos diferentes tratamientos térmicos a distintas temperaturas a nuestra aleación molida. Los tratamientos térmicos consistirán en un calentamiento hasta una determinada temperatura en el horno vertical, y un posterior enfriamiento lento. Nuestro objetivo es caracterizar el efecto que cada uno de los picos exotérmicos de alta temperatura tiene en los parámetros de la transformación martensítica de nuestra aleación, por lo que los tratamientos térmicos que realizaremos a la muestra serán calentamientos hasta temperaturas que se encuentren por debajo y por encima de las temperaturas de los picos exotérmicos, de forma que podamos ver el efecto del proceso exotérmico en la aleación. Tras cada tratamiento térmico se realizará un análisis calorimétrico de la aleación tratada, con el objetivo de ver el efecto del mismo. Se han llevado a cabo tratamientos térmicos de calentamiento hasta temperaturas de 200°C, 400°C, 550°C y 800°C. Para caracterizar el proceso de recuperación microestructural que la aleación experimenta en cada tratamiento térmico en el horno vertical, realizaremos un análisis en el difractómetro de rayos-X tras cada tratamiento térmico a cada una de las muestras.

En primer lugar, realizaremos un análisis de difracción en el difractómetro de rayos-X de una muestra previamente molida para tenerla caracterizada y poder medir el efecto de los tratamientos térmicos sobre la muestra comparando los resultados obtenidos en el análisis de difracción.

Un difractograma contiene una gran cantidad de información (geometría de la red cristalina, grado de sustitución, tensiones del material), intensidad (contenido de la celdilla unidad y posiciones atómicas) y perfil de las reflexiones (micro-estructura de la muestra). El difractograma obtenido para la aleación molida sin tratar térmicamente ha sido el siguiente, figura 4.21:

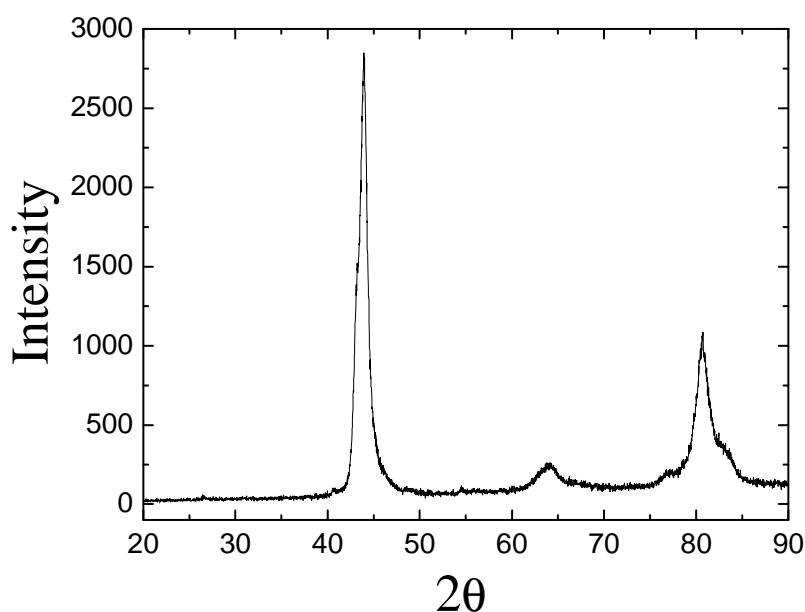


Figura 4.21: *Diffractograma de una muestra de aleación Ni-Mn-Ga molida sin ningún tratamiento térmico.*

En la figura 4.21 podemos apreciar que se producen tres picos de difracción de cierta importancia (reflexiones), para distintos valores del ángulo 2θ . Los valores del ángulo 2θ para los que se producen los picos de difracción son 43.8417° , 63.9476° y 80.7226° .

La anchura de los picos de difracción depende de varios factores, entre los que se encuentran la anchura instrumental (que depende del instrumento, no de la muestra), la deformación, la temperatura, el tamaño de grano del cristal y cualquier tipo de defecto presente en el material.

Para analizar la influencia de la deformación y del tamaño de grano emplearemos la siguiente ecuación:

$$B \cos \theta = \frac{k \lambda}{L} + \eta \sin \theta \quad (4.1)$$

donde B es la anchura a media altura de los picos de difracción, θ es el ángulo de Bragg, η es el parámetro de la deformación y L es el tamaño de grano.

Si representamos esta ecuación, obtendremos los datos de deformación y tamaño de grano que deseamos para estimar el grado de deformación y el tamaño de grano. Al representar esta ecuación, el grado de deformación η vendrá dado por la pendiente de la recta, mientras que el parámetro para estimar el tamaño de grano, $\frac{k \lambda}{L}$, vendrá dado por la distancia que habrá desde el punto de corte de la recta con el eje Y hasta el eje X. Por lo tanto, cuanto mayor sea la pendiente η , mayor será el grado de deformación que

tenemos en la muestra, y cuanto mayor sea el valor de la altura del punto de corte de la recta con el eje Y, $\frac{k\lambda}{L}$, menor será el tamaño de grano del cristal.

A continuación se presentan una tabla con los datos obtenidos del difractograma de la muestra sin tratar, tabla 4.3.

Polvo	2 θ (°)	B (°)	B (rad)	Sen θ	B cos θ
Pico 1	43.8417	1.249139	2.18×10^{-2}	0.3733	2.02×10^{-2}
Pico 2	63.9476	2.756763	4.81×10^{-2}	0.5295	4.08×10^{-2}
Pico 3	80.7226	1.846767	3.22×10^{-2}	0.6476	2.45×10^{-2}

Tabla 4.3: Datos obtenidos del difractograma de la muestra sin tratar térmicamente.

El resultado del ajuste a la ecuación 4.1 da como resultado la siguiente gráfica, figura 4.22:

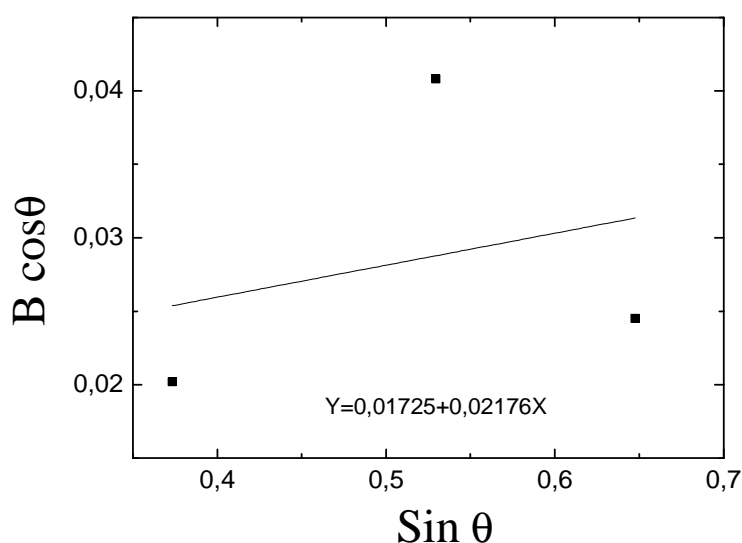


Figura 4.22: Representación de la ecuación (4.1) para la estimación del grado de deformación y del tamaño de grano de la muestra molida sin tratar.

El valor de la pendiente es 0.02176, mientras que el valor de la altura del punto de corte de la recta con el eje Y es de 0.01725.

- Recocido a 200°C:

El primer tratamiento térmico en el horno vertical que se ha llevado a cabo es el calentamiento hasta 200°C. Posteriormente se ha tomada una pequeña cantidad de esta muestra tratada y se ha analizado en el DSC. El termograma obtenido se representa en la figura 4.23:

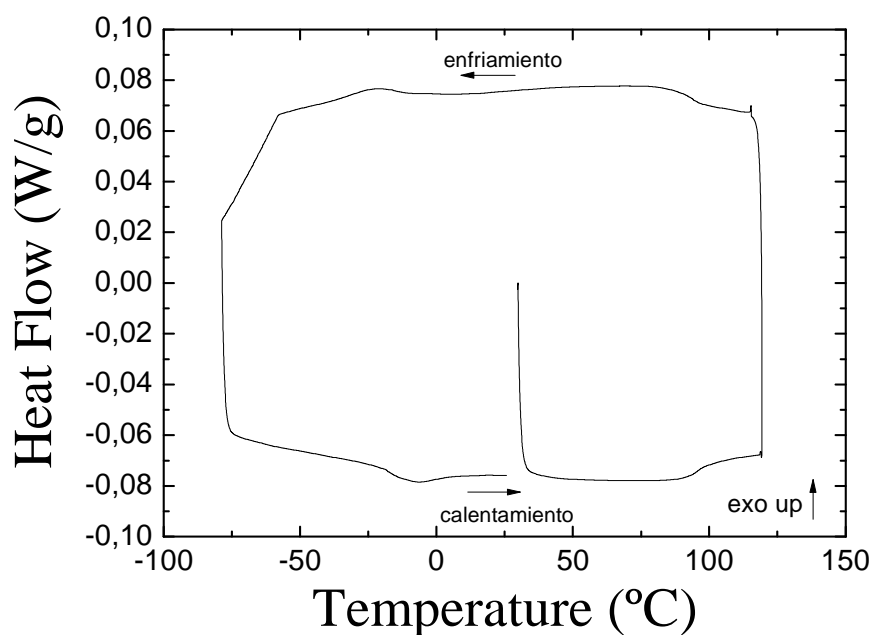


Figura 4.23: Termograma DSC de la aleación molida que ha sido calentada en el horno vertical hasta 200°C y posteriormente ha sufrido un enfriamiento lento.

En esta figura podemos apreciar que los picos de transformación martensítica de la muestra molida calentada hasta 200°C son pequeños y no están bien definidos. Los picos de transformación de la muestra calentada hasta 200°C en el horno vertical son mucho menores y menos definidos que los de la muestra sin tratar tras haber llegado a los 400°C en el DSC. Esto quiere decir que, pese a que no existe ningún pico exotérmico que delate la presencia de un proceso de ordenamiento atómico a alta temperatura antes de los 400°C, a mayor temperatura de calentamiento, sea en el DSC o en el horno vertical, los valores de entalpía y entropía de la transformación martensítica también serán mayores. Por así decirlo, cuando calentamos la aleación recuperamos parte de la transformación que la muestra experimentaba cuando se encontraba en su forma original sin moler. También se aprecian las inflexiones de transición magnética, que se producen a una temperatura de 96°C.

En cuanto a los análisis realizados en el difractómetro de rayos-X, el resultado de la muestra molida subida hasta 200°C aparece en la figura 4.24.

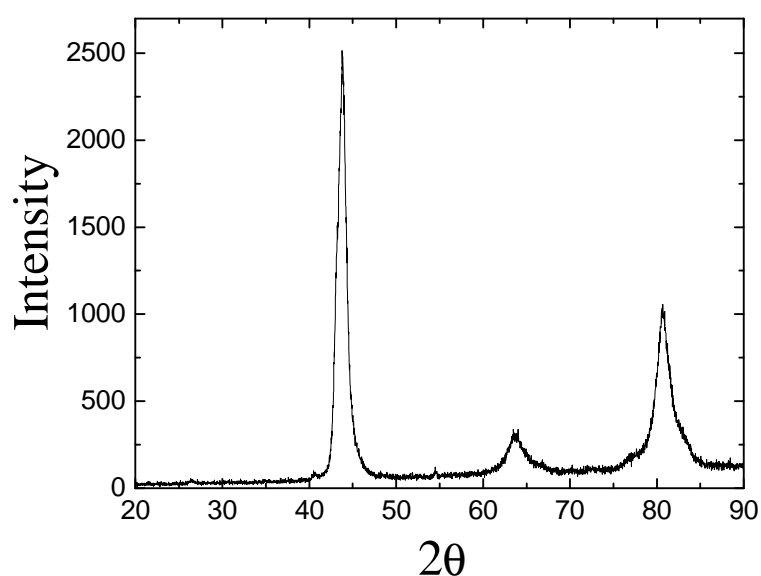


Figura 4.24: Difractograma de la muestra molida calentada hasta 200°C en el horno vertical.

En este difractograma podemos apreciar tres picos de difracción de cierta importancia, que se producen para los siguientes valores del ángulo 2θ : 43.7678°, 63.7431° y 80.7423°. Los picos de difracción que observamos en este difractograma son los mismos que apreciábamos en el difractograma de la muestra molida sin tratamientos térmicos.

Los datos obtenidos del difractograma de la muestra recocida hasta 200°C se muestran en la tabla 4.4.

Polvo 200°C	2θ (°)	B (°)	B (rad)	Sen θ	B cos θ
Pico 1	43.7678	1.263791	2.20×10^{-2}	0.3727	2.04×10^{-2}
Pico 2	63.7431	2.322438	4.05×10^{-2}	0.5280	3.44×10^{-2}
Pico 3	80.7423	1.877017	3.276×10^{-2}	0.6477	2.49×10^{-2}

Tabla 4.4: Datos obtenidos del difractograma de la muestra recocida hasta 200°C.

El resultado del ajuste a la ecuación 4.1 para estimar el grado de deformación y el tamaño de grano de la muestra molida 200°C se representa en la figura 4.25:

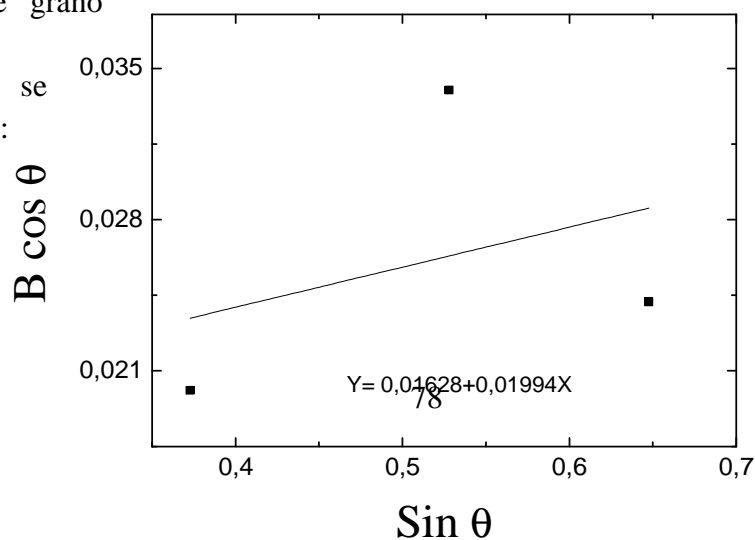


Figura 4.25: Representación de la ecuación 4.18 para la estimación del grado de deformación y el tamaño de grano de la muestra machacada calentada hasta 200°C.

El valor de la pendiente es 0.01994, mientras que el valor de la altura del punto de corte de la recta con el eje Y es 0.01628.

- Recocido a 400°C:

Una vez hemos realizado ya todos los análisis de la muestra molida sin tratamientos térmicos y de la muestra molida calentada hasta 200°C en el horno vertical, vamos a proceder a realizar el siguiente tratamiento térmico, que consistirá en un nuevo calentamiento en el horno vertical, esta vez hasta los 400°C de temperatura. Tras este tratamiento térmico, llevaremos a cabo un análisis calorimétrico y un análisis de difracción de rayos-X de la muestra tratada.

El análisis calorimétrico se ha llevado a cabo en el DSC. El termograma obtenido aparece en la figura 4.26:

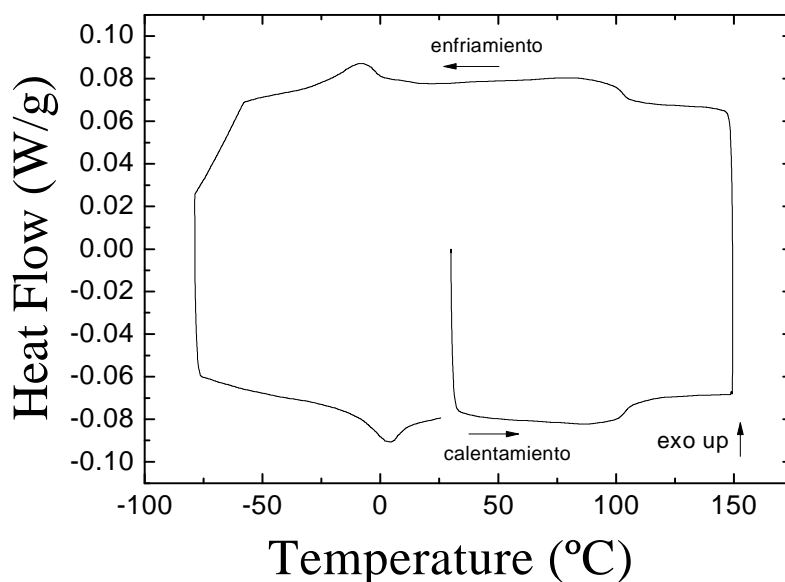


Figura 4.26: Termograma DSC de la muestra molida recocida hasta 400°C en el horno vertical.

En esta figura se ven con claridad los picos de transformación martensítica de la muestra calentada hasta 400°C, además de las inflexiones de transición magnética. Se observa con facilidad que los picos de transformación martensítica de ésta son mucho mayores y más definidos que los picos de la muestra sin tratar y de la muestra calentada

hasta 200°C. Esto quiere decir que, al calentar la muestra hasta 400°C, estamos recuperando parte de la transformación martensítica que la aleación experimentaba en su forma original, sin moler. Las inflexiones de transición magnética se producen a una temperatura de 104°C.

El análisis de difracción de rayos-X de la muestra molida calentada hasta 400°C en el horno vertical ha dado como resultado el siguiente difractograma, figura 4.27:

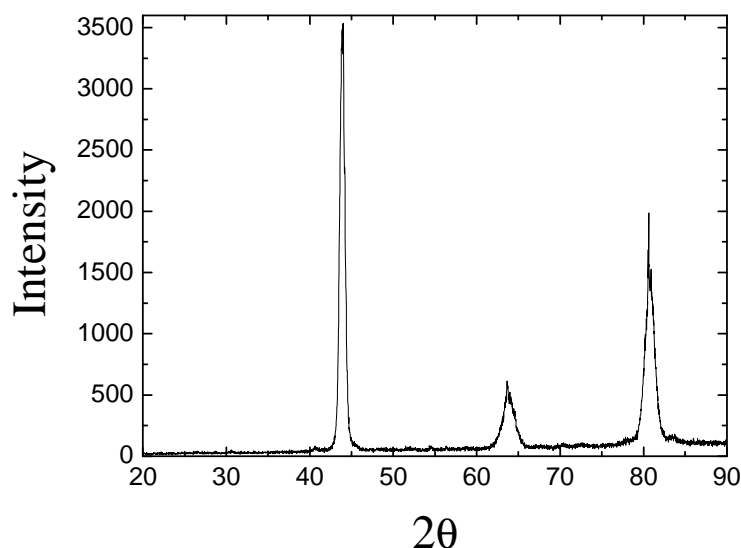


Figura 4.27: Difractograma de la muestra calentada hasta 400°C.

Observando la figura anterior vemos que los picos de difracción del difractograma de la muestra calentada hasta 400°C se producen prácticamente en los mismo valores del ángulo 2θ que los picos de las muestras sin tratar y calentada hasta 200°C. Concretamente, en este caso los picos de difracción se producen para los ángulos 43.8577° , 63.7924° y 80.7145° . Además, los picos de difracción de la muestra calentada hasta 400°C son mucho más estrechos que los picos de los anteriores análisis.

Los datos obtenidos del difractograma de la muestra recocida hasta 400°C se muestran en la tabla 4.5.

Polvo 400°C	2θ (°)	B (°)	B (rad)	Sen θ	B cos θ
Pico 1	43.8577	0.706128	1.23×10^{-2}	0.3734	1.14×10^{-2}
Pico 2	63.7924	1.599646	2.79×10^{-2}	0.5284	2.37×10^{-2}
Pico 3	80.7145	1.296980	2.26×10^{-2}	0.6475	1.72×10^{-2}

Tabla 4.5: Datos obtenidos del difractograma de la muestra recocida hasta 400°C.

El resultado del ajuste a la ecuación 4.1 de la estimación del grado de deformación y el tamaño de grano de la muestra molida calentada hasta 400°C se representa en la figura 4.28.

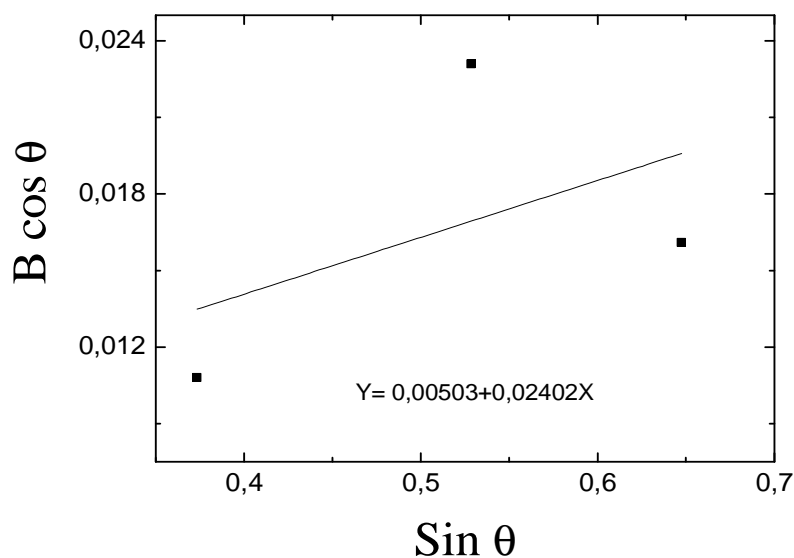


Figura 4.28: Representación de la ecuación 4.18 para la estimación del grado de deformación y el tamaño de grano de la muestra molida calentada hasta 400°C.

El valor de la pendiente es de 0.02402, y el valor de la altura del punto de corte de la recta con el eje Y es 0.00503.

- **Recocido a 550°C:**

A continuación realizaremos el tratamiento térmico de calentamiento hasta 550°C en el horno vertical de la muestra molida. Al igual que en los anteriores casos, realizaremos un análisis calorimétrico de la muestra y posteriormente un análisis de difracción de rayos-X.

El análisis calorimétrico se ha realizado en el DSC. La muestra ha sido ciclada entre -80°C y 150°C, y el termograma obtenido se puede ver en la figura 4.29:

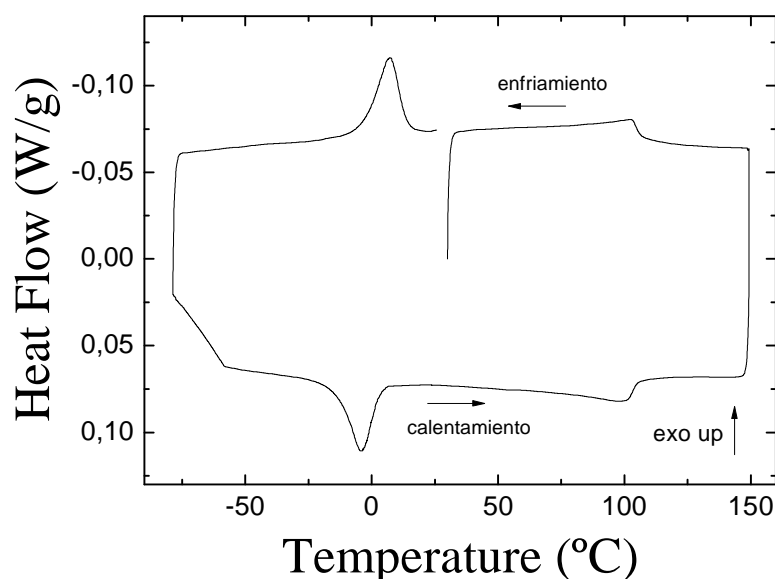


Figura 4.29: Termograma DSC de la muestra molida recocida en el horno vertical hasta 550°C.

Se aprecian los picos de transformación martensítica directa e inversa de la muestra molida calentada hasta 550°C en el horno vertical. Los picos de transformación martensítica de esta muestra son mucho mayores y mucho más definidos que los picos de transformación de las otras muestras. Esto quiere decir que, al haber superado la temperatura de la muestra el pico exotérmico existente en torno a los 450°C, la entalpía y entropía asociada al proceso de transformación martensítica crece de forma considerable. Dicho de otro modo, al superar la temperatura de la muestra la temperatura del pico exotérmico, presente a unos 450°C, recuperamos gran parte de la transformación martensítica que la aleación experimentaba en su forma original, es decir, sin machacar. Este hecho puede deberse a que el proceso asociado al pico exotérmico sea un proceso de ordenamiento atómico a alta temperatura. Además, se aprecian con claridad las inflexiones de transición magnética, que se producen a una temperatura de 103°C.

A continuación realizaremos el estudio de difracción de rayos-X de la muestra calentada hasta 550°C en el horno vertical. Como siempre, este estudio se llevará a cabo en el difractómetro de rayos-X del que disponemos en el laboratorio. El resultado de este análisis se representa en la figura 4.30.

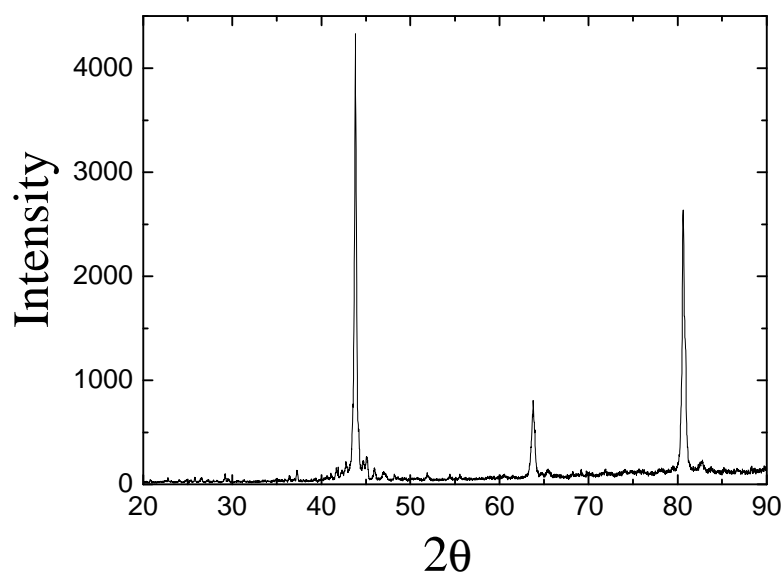


Figura 4.30: Difractograma de la muestra recocida hasta 550°C en el horno vertical.

En esta figura apreciamos los picos de difracción de la muestra molida calentada hasta 550°C. Estos picos se producen prácticamente en la misma posición que los picos de las anteriores muestras, en este caso en los ángulos 43.7858°, 63.7373° y 80.6124°. Los picos de esta muestra son más estrechos que los picos de muestras anteriores. Se aprecia una tendencia clara, en la que los picos se estrechan cada vez más cuanto mayor es la temperatura a la que calentamos la muestra.

A continuación se presentan una tabla con los datos obtenidos del difractograma de la muestra recocida hasta 550°C, tabla 4.6.

Polvo 550°C	2θ (°)	B (°)	B (rad)	Sen θ	B cos θ
Pico 1	43.7858	0.245830	4.29×10^{-3}	0.3729	3.98×10^{-3}
Pico 2	63.7373	0.420874	7.34×10^{-3}	0.5279	6.23×10^{-3}
Pico 3	80.6124	0.377873	6.59×10^{-3}	0.6469	5.02×10^{-3}

Tabla 4.6: Datos obtenidos del difractograma de la muestra recocida hasta 550°C.

Para realizar la estimación del grado de deformación de la muestra molida calentada hasta 550°C, así como del tamaño de grano de la misma, representamos los datos del ajuste a la ecuación 4.1 en la figura 4.31.

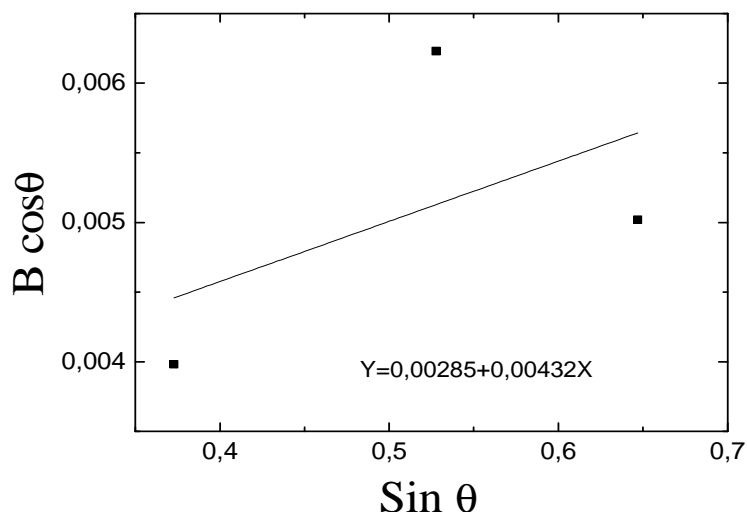


Figura 4.31: Representación de la ecuación 4.1 para la estimación del grado de deformación y el tamaño de grano de la muestra molida calentada hasta 550°C.

El valor obtenido de la pendiente ha sido 0.00432, mientras que la altura del punto de corte de la recta con el eje Y ha sido 0.00285.

- Recocido a 800°C:

Por último, hemos sometido a la muestra molida a un tratamiento termico consistente en un calentamiento en el horno vertical hasta 800°C, tras el cual realizaremos los estudios de calorimetría y difracción.

En primer lugar realizaremos un análisis calorimétrico de la muestra molida calentada hasta 800°C en el DSC. Se ha sometido la muestra a una rampa calentamiento/enfriamiento entre -80°C y 150°C, y el termograma resultante aparece en la figura 4.32.

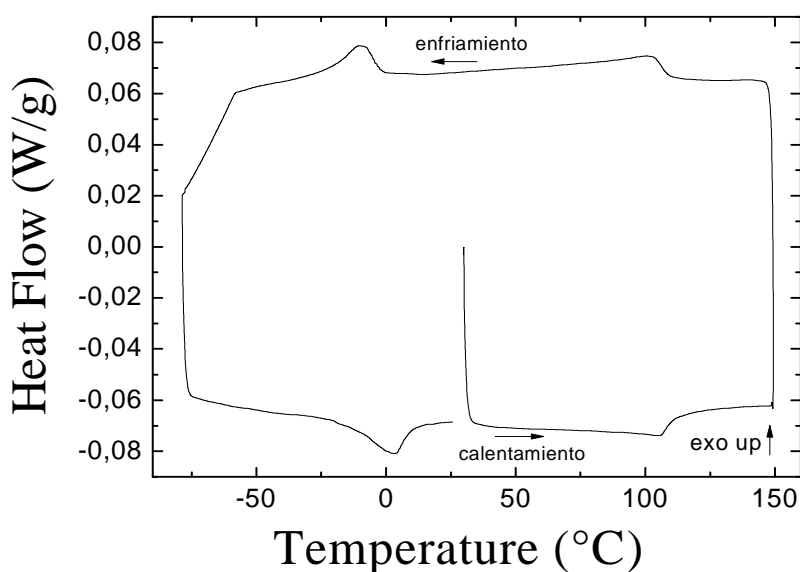


Figura 4.32: Termograma DSC de la muestra molida recocida hasta 800°C en el horno vertical.

En esta figura se pueden ver los picos de transformación martensítica de la muestra calentada hasta 800°C en el horno vertical. También se pueden ver las inflexiones de transición magnética, que se producen a una temperatura de 106.5°C.

El análisis de difracción de rayos-X de la muestra calentada hasta 800°C ha dado como resultado el siguiente difractograma, que se representa en la figura 4.33.

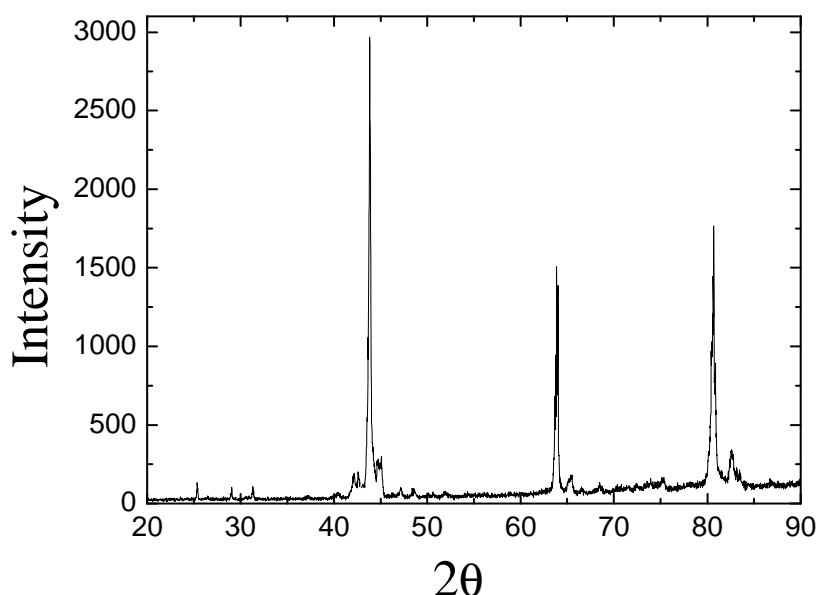


Figura 4.33: Gráfica comparativa de varios difractogramas, el de la muestra sin tratar, y los de las muestras calentadas hasta 200°C, 400°C, 550°C y 800°C.

En esta figura vemos los picos de difracción de la muestra molida calentada hasta 800°C. Las posiciones de los picos son prácticamente iguales a los difractogramas del resto de muestras, siendo las posiciones exactas en este caso los ángulos 43.8374°, 63.8929° y 80.6352°. Los picos de difracción de la muestra calentada hasta 800°C son más estrechos que los picos del resto de difractogramas. Cabe destacar la presencia de algún pico extra (no observado en los tratamientos anteriores), probablemente relacionado con la presencia de óxido o algún otro elemento contaminante.

A continuación se presentan una tabla con los datos obtenidos del difractograma de la muestra recocida hasta 800°C, tabla 4.7.

Polvo 800°C	2θ (°)	B (°)	B (rad)	Sen θ	B cos θ
Pico 1	43.8374	0.222765	3.88×10^{-3}	0.3733	3.59×10^{-3}
Pico 2	63.8929	0.355730	6.21×10^{-3}	0.5291	5.27×10^{-3}
Pico 3	80.6352	0.465833	8.13×10^{-3}	0.6470	6.19×10^{-3}

Tabla 4.7: Datos obtenidos del difractograma de la muestra recocida hasta 800°C.

Para realizar la estimación del grado de deformación de la muestra molida calentada hasta 800°C, así como del tamaño de grano de la misma, representamos los datos del ajuste a la ecuación 4.1 en la figura 4.34.

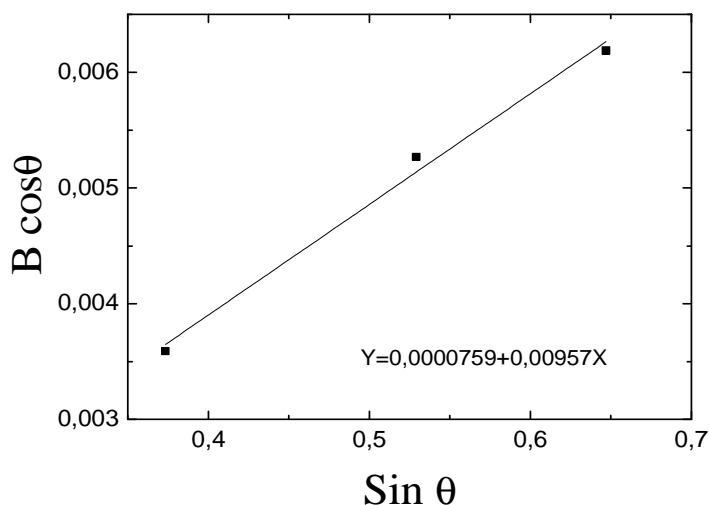


Figura 4.34: Representación de la ecuación 4.1 para la estimación del grado de deformación y el tamaño de grano de la muestra molida calentada hasta 800°C.

El valor obtenido de la pendiente ha sido 0.00957, mientras que la altura del punto de corte de la recta con el eje Y ha sido 0.0000759.

Con el objetivo de visualizar la evolución de los parámetros de la transformación martensítica en función de la temperatura de recocido, se presenta en la figura 4.35 una comparativa de los termogramas obtenidos para cada tratamiento térmico.

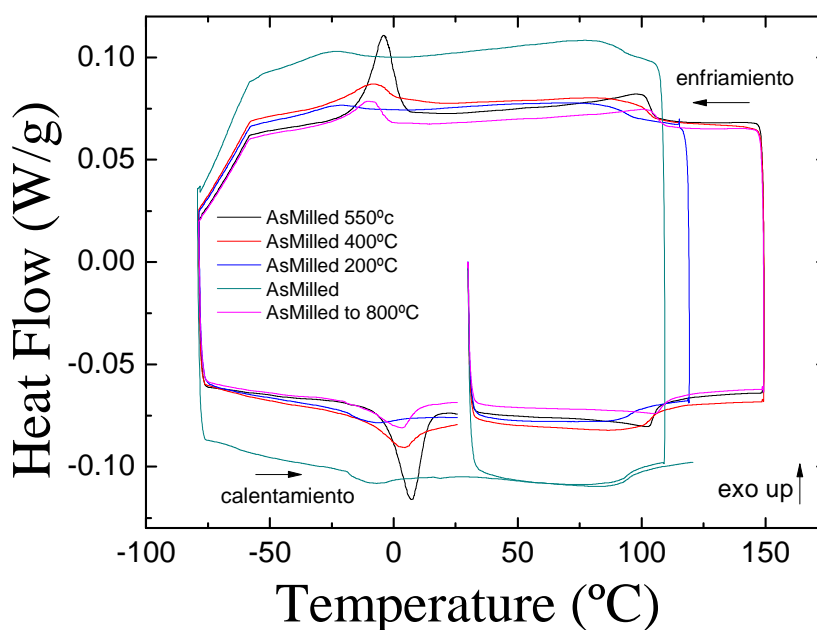


Figura 4.35: Gráfica comparativa de termogramas DSC de la aleación molida, entre los que se encuentran el termograma de la aleación sin tratar, y los termogramas de la aleación recocida hasta 200°C, 400°C, 550°C y 800°C.

En la figura 4.35 se puede apreciar que los picos de transformación martensítica son mayores cuanto mayor es la temperatura de recocido. Es decir, la entalpía y entropía asociadas a la transformación martensítica es creciente con la temperatura. Sin embargo, los picos de transformación martensítica de la muestra calentada hasta 800°C son menores que los de las muestras calentadas hasta 400°C y 550°C. Tal y como se ha comentado a partir del correspondiente difractograma, este hecho puede deberse a la presencia de óxidos metálicos en la aleación que hagan que parte de la muestra introducida en el DSC no transforme, con la consiguiente disminución de entalpía y entropía por unidad de masa. De hecho, tras el tratamiento a 800°C la muestra presentaba un color sensiblemente más oscuro que en los casos anteriores, lo que reforzaría esta hipótesis. Por otro lado, se observa una tendencia creciente de las temperaturas de transformación martensítica (M_s , M_f , A_s , y A_f) y de la temperatura de Curie con el aumento de la temperatura de recocido.

Para completar la información de esta gráfica comparativa, en la tabla 4.7 se muestran todos los parámetros referentes a la transformación martensítica directa e inversa (temperaturas, entalpía, entropía) y a la temperatura de Curie.

	T_{mi} (°C)	T_{md} (°C)	M_s (°C)	M_f (°C)	A_s (°C)	A_f (°C)	ΔH_i (J/g)	ΔH_d (J/g)	ΔS_i (J/Kg K)	ΔS_d (J/Kg K)	T_c (°C)
Polvo	-8.1	-24.3	-21.8	-31.1	-19.1	6.2	0.6	0.6	2.1	2.2	92.6
Polvo 200°C	-20.9	-25.0	-9.2	-33	-20.3	8.8	0.5	0.4	1.9	1.8	96.8
Polvo 400°C	2.7	-9.5	1.1	-20.5	-8.2	12.0	1.3	0.9	4.6	3.6	104.9
Polvo 550°C	6.9	-4.1	3.2	-14.2	-4.3	14.9	3.1	2.8	11.2	10.6	103.3
Polvo 800°C	2.9	-10.8	-2.8	-22.2	-13.3	10.9	1.2	1.1	4.3	4.1	106.5

Tabla 4.8: Tabla que recoge todos los datos de los parámetros de la transformación martensítica (temperaturas, entalpía y entropía) y de la temperatura de Curie de la muestra sin tratar y las muestras sometidas a distintos recocidos en el horno vertical.

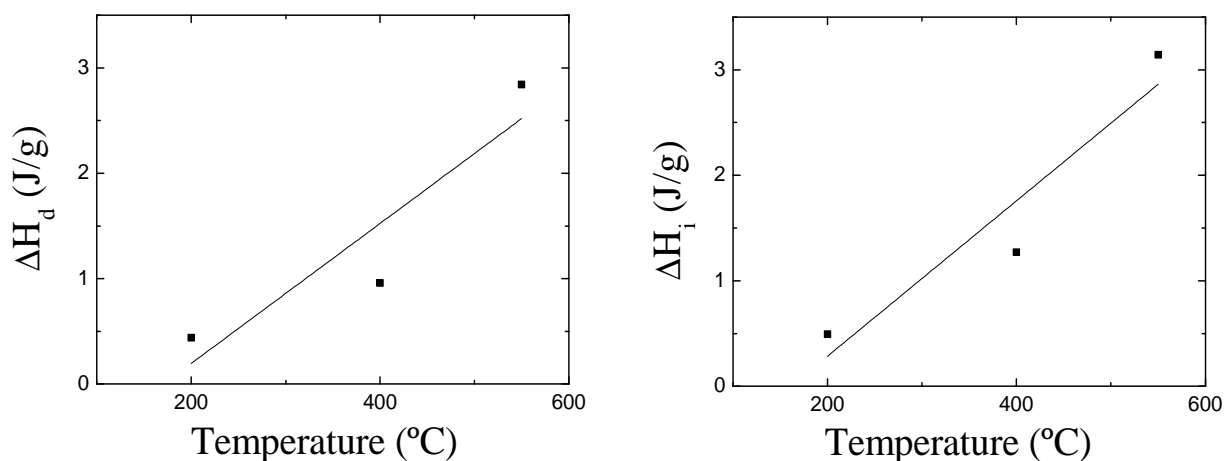


Figura 4.36: Representación de la evolución de los valores de entalpía asociados a las transformaciones martensíticas directa e inversa con la temperatura de recocido.

En la figura 4.36 se puede ver la evolución de los valores de la entalpía asociada a la transformación martensítica directa e inversa con la temperatura de recocido. En estas gráficas se ve claramente la tendencia de la entalpía asociada a la transformación martensítica (inversa y directa) a aumentar conforme lo hace la temperatura de recocido.

En la figura 4.37 se aprecia la evolución de los valores de entropía de la transformación martensítica directa e inversa con la temperatura de recocido.

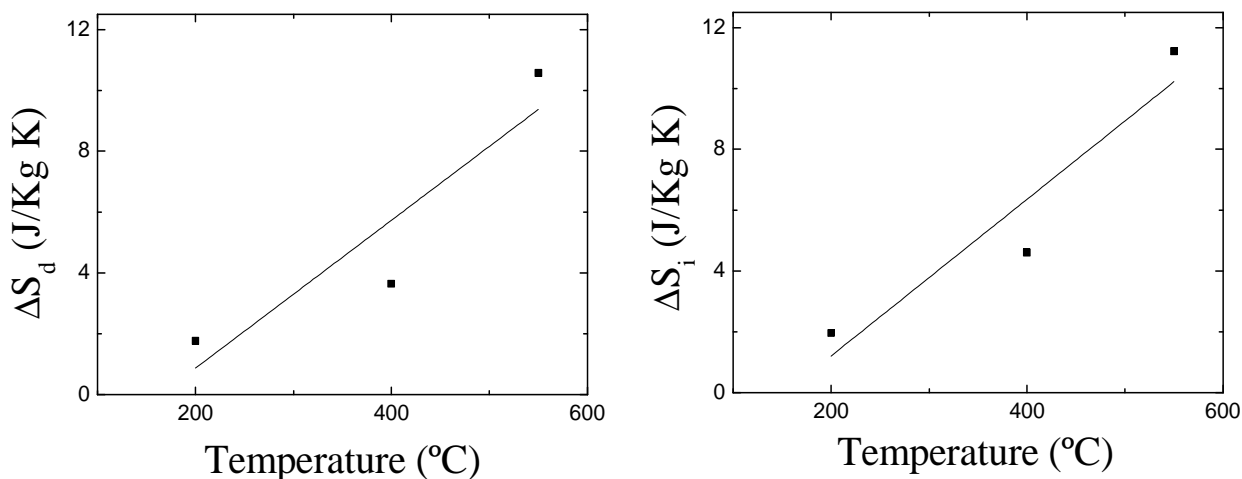


Figura 4.37: Representación de la evolución de los valores de entropía asociados a las transformaciones martensíticas directa e inversa con la temperatura de recocido.

En estas gráficas se aprecia la tendencia de la entropía asociada a la transformación martensítica (inversa y directa) a aumentar conforme lo hace la temperatura de recocido.

En la figura 4.38 se aprecia la evolución de los valores de las temperaturas de transformación martensítica (directa e inversa) en función de la temperatura de recocido.

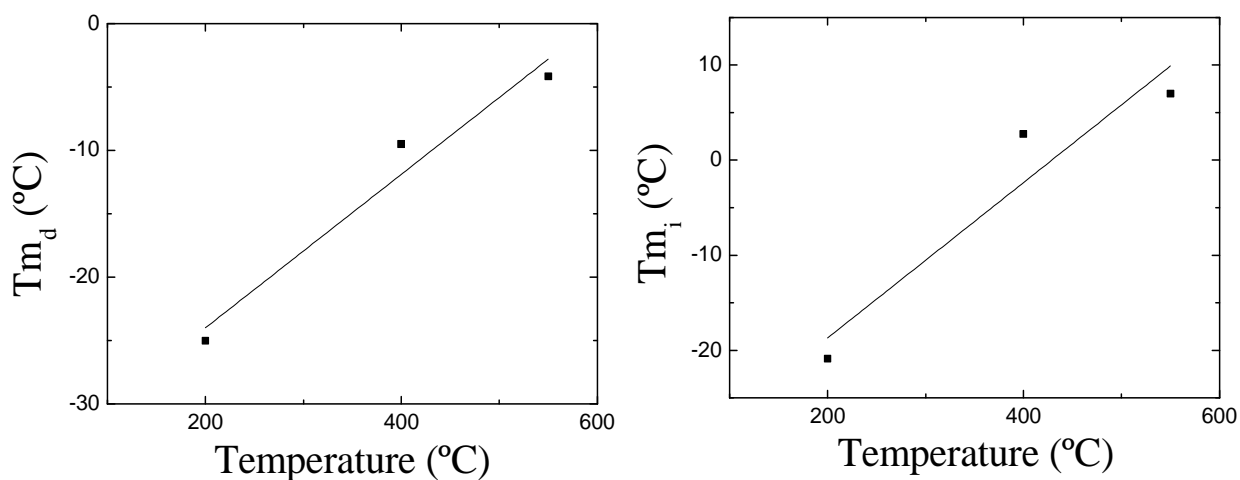


Figura 4.38: Representación de la variación de los valores de las temperaturas de transformación martensítica directa (izquierda) e inversa (derecha).

En la figura 4.38 se observa claramente que, al aumentar la temperatura de recocido, aumentan los valores de la temperaturas de transformación martensítica, tanto directa como inversa.

Tanto los valores de entalpía, entropía y temperatura de transformación de la muestra calentada hasta 800°C muestran un comportamiento anómalo, separándose de la tendencia global. Esto puede ser debido a la formación de óxidos superficiales que reduzcan la fracción de masa transformada y varíen la composición de la aleación. Por eso, las líneas de tendencia de las gráficas se han dibujado para las temperaturas más bajas.

A continuación, se presenta en la figura 4.39 una comparativa de los difractogramas obtenidos del análisis de las muestras tratadas a distintas temperaturas.

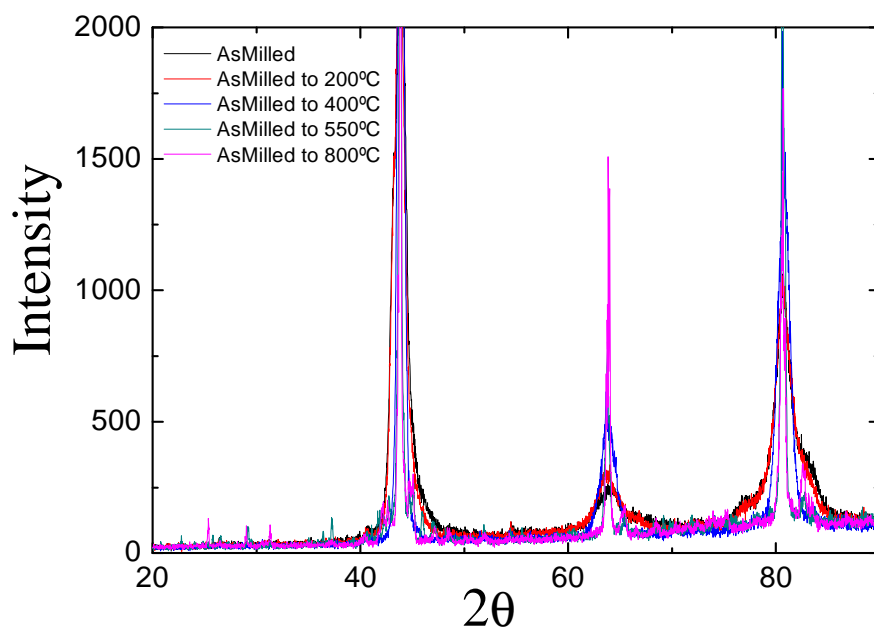


Figura 4.39: Gráfica comparativa de varios difractogramas, el de la muestras sin tratamiento térmico, y los de las muestras recocidas hasta 200°C, 400°C, 550°C y 800°C.

En la figura 4.39 se puede observar que los picos de difracción de los difractogramas de las distintas muestras son más estrechos y definidos cuanto mayor es la temperatura de recocido.

A continuación se presenta una tabla con los valores de la anchura a media altura de los picos de difracción de cada una de las muestras recocidas a distintas temperaturas, tabla 4.8.

	Polvo	Polvo+200°C	Polvo+400°C	Polvo+550°C	Polvo+800°C
	B(°)	B(°)	B(°)	B(°)	B(°)
Pico 1	1.249139	1.257017	0.706157	0.242026	0.230135
Pico 2	2.756763	2.305630	1.583125	0.416241	0.378078
Pico 3	1.846767	1.932156	1.306860	0.40122	0.455230

Tabla 4.9: Valores de la anchura a media altura de los picos de difracción de las muestras recocidas a distintas temperaturas.

En la figura 4.40 se puede ver la evolución de la anchura a media altura de cada uno de los tres picos con la temperatura de recocido.

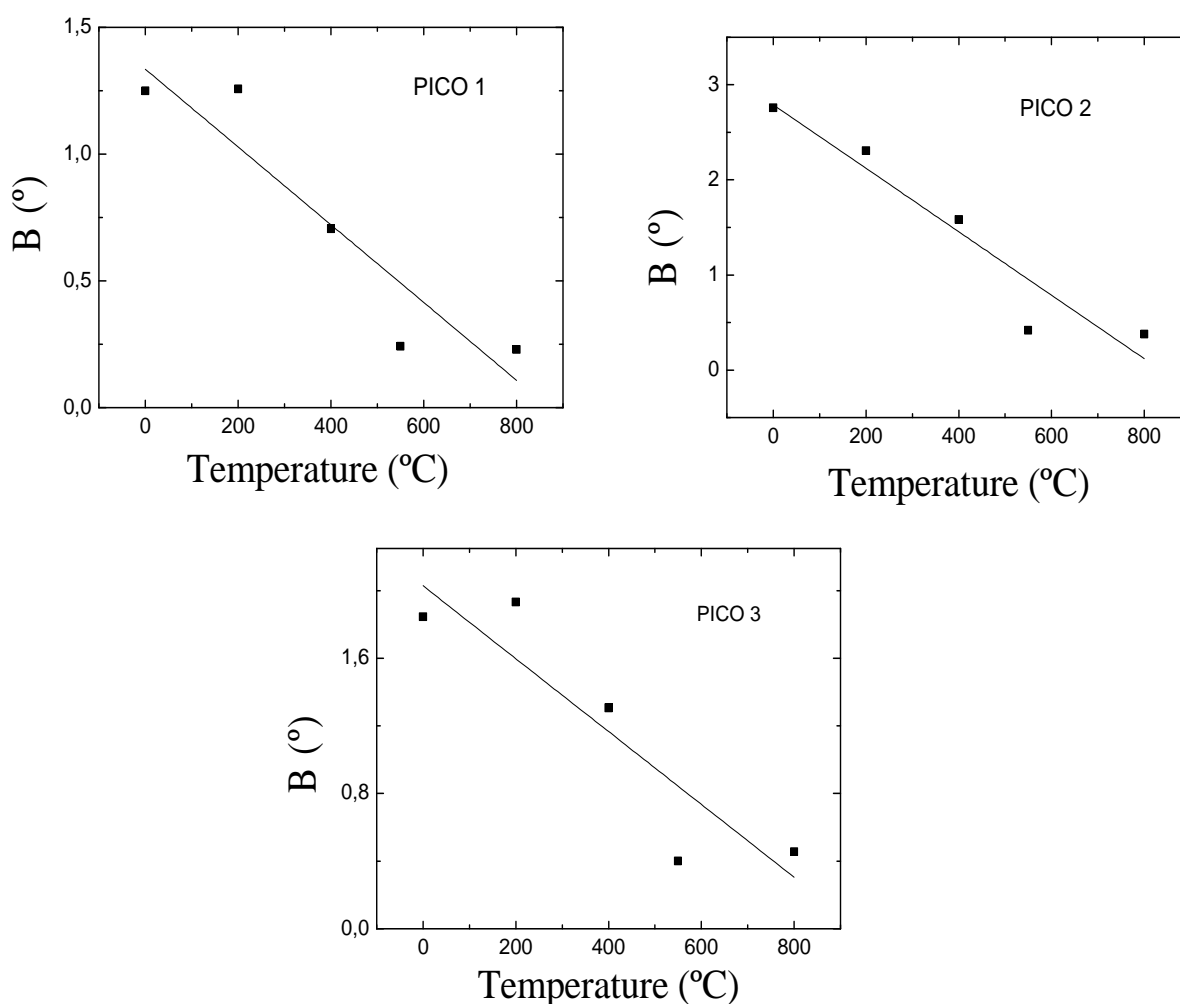


Figura 4.40: Representación de la variación de la anchura a media altura de los picos de difracción con la temperatura de recocido.

En las gráficas de los tres picos de difracción se observa que la anchura a media altura de los picos de difracción es menor conforme aumenta la temperatura de

recocido. Es decir, se produce un estrechamiento de los picos conforme aumenta la temperatura de recocido. Como ya hemos mencionado anteriormente, la anchura de los picos de difracción depende, entre otros factores, de la deformación presente en la aleación y del tamaño de grano de la misma. Por lo tanto, es posible que el estrechamiento de los picos de difracción que se observa sea debido a un proceso de recuperación de defectos o a un proceso de recrystalización (crecimiento del tamaño de grano). Para tener una visión más clara de la evolución que ha sufrido el grado de deformación de la muestra con los diferentes recocidos, así como la evolución del tamaño de grano, se adjuntan las siguientes gráficas de tendencia, figura 4.41:

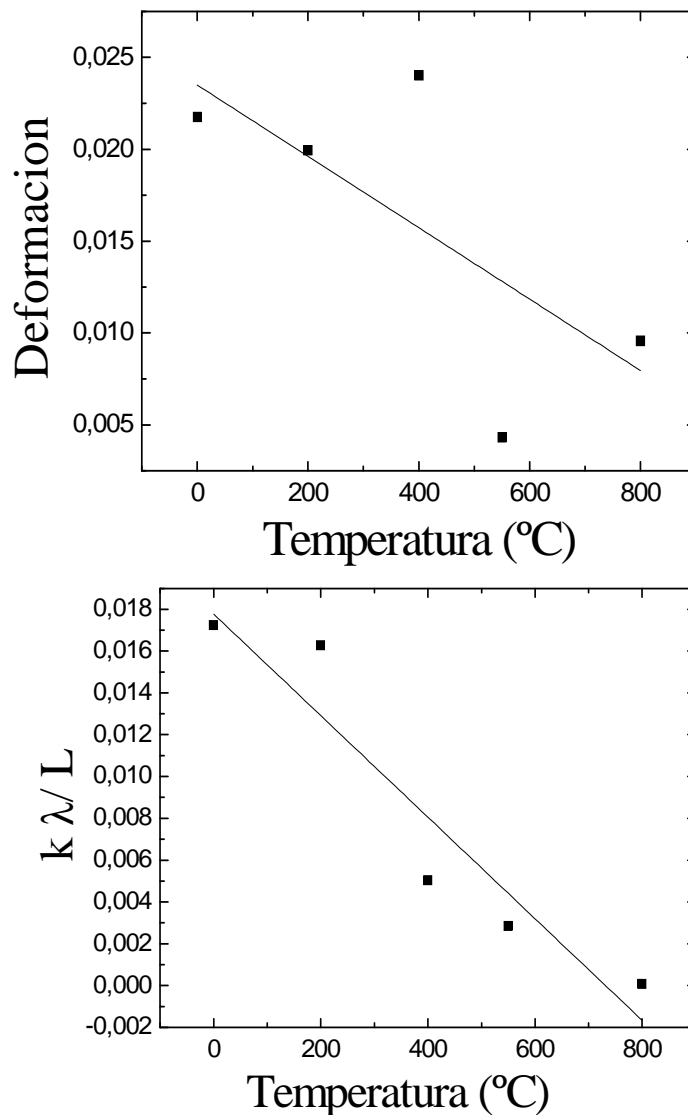


Figura 4.41: Gráficas de tendencia donde se observa cómo cambia el grado de deformación de la muestra y el tamaño de grano con los distintos tratamientos de recocido que hemos llevado a cabo en el horno vertical.

En cuanto a la gráfica en la que se representa el grado de deformación de la muestra en función de la temperatura de recocido, hay que decir que se observa una clara tendencia decreciente del grado de deformación con el aumento de la temperatura de recocido. Es decir, al aumentar la temperatura de recocido la deformación de nuestra

muestra es menor, y es por ello que la anchura de los picos de difracción de nuestras muestras se va reduciendo conforme aumenta la temperatura de recocido.

Los datos obtenidos en los análisis calorimétricos realizados a las muestras sometidas a estos recocidos están de acuerdo con estos resultados. En los termogramas de las muestras tratadas a diferentes temperaturas se observaba que, cuanto mayor era la temperatura de recocido a la que sometíamos a la muestra, las transformaciones martensíticas de las muestras después del recocido tenían mayores valores de entalpía y entropía. Este hecho puede asociarse a la eliminación de defectos y deformación de la estructura de la muestra. La eliminación de deformación y de defectos será mayor cuanto mayor sea la temperatura de recocido.

En cuanto a la gráfica referente al tamaño de grano de las muestras, se representa el cociente $\frac{k\lambda}{L}$ en función de la temperatura de recocido. La recta tiene una tendencia claramente decreciente, lo que significa que, siendo los parámetros “k” y “λ” constantes, el tamaño promedio del grano “L” se hace cada vez mayor. Es decir, cuanto mayor es la temperatura de recocido en el horno vertical, mayor será a su vez el tamaño promedio de grano de la muestra. De esta forma, cuanto mayor sea el tamaño de grano de los cristales de la muestra, menor será la anchura de los picos de difracción en los difractogramas. En la figura 4.42 se puede observar la evolución del tamaño de grano con la temperatura de recocido:

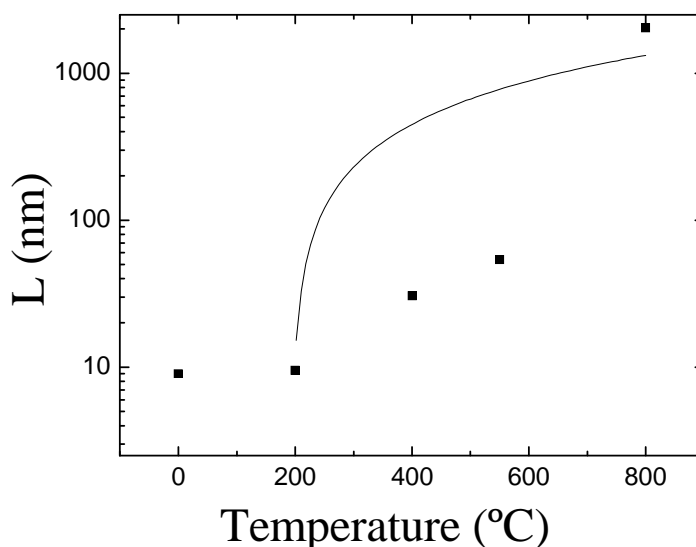


Figura 4.42: Gráfica de tendencia a escala logarítmica donde se observa cómo cambia el tamaño de grano con la temperatura de recocido.

Observando la figura se ve con facilidad que el tamaño de grano tiende a aumentar al hacerlo la temperatura de recocido. Por lo tanto, además de la eliminación de la deformación y los defectos mediante el recocido, también el crecimiento del tamaño de grano contribuye a el estrechamiento de los picos de difracción de las muestras con el aumento de la temperatura de recocido (proceso de recristalización).

Por otra parte, volviendo a la figura 4.35 y a la tabla 4.1, podemos apreciar que la temperatura de Curie de las muestras varía en función de la temperatura de recocido. Este hecho se aprecia mejor en la figura 4.43, donde se muestra la variación de la temperatura de Curie en función de las distintas temperaturas de recocido.

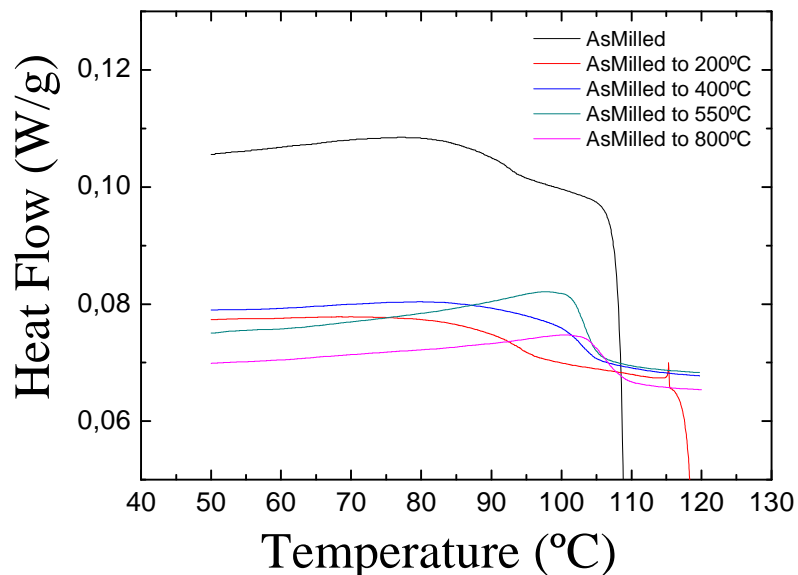


Figura 4.43: Detalle de los picos de transición magnética de las muestras sometidas a distintos tratamientos de recocido en el horno vertical.

La figura 4.44 muestra la dependencia de la temperatura de Curie en función de la temperatura de recocido.

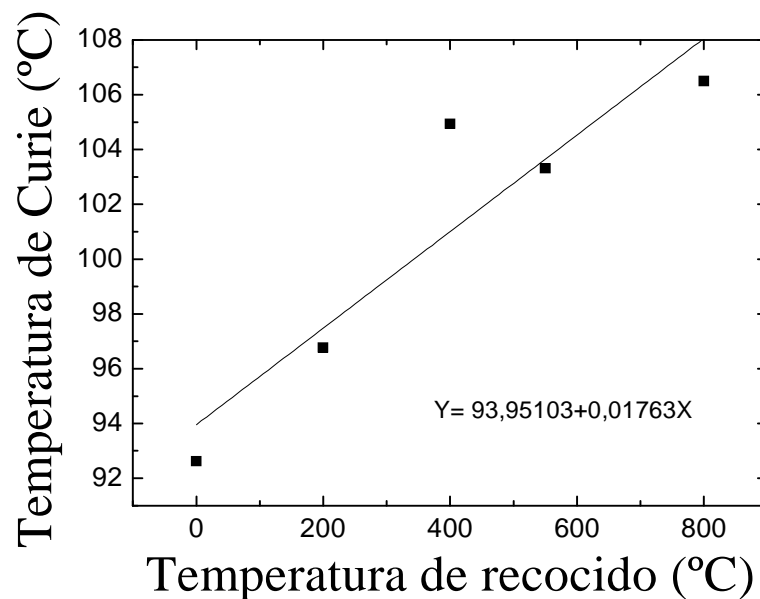


Figura 4.44: Representación de la temperatura de Curie en función de la temperatura de recocido.

Se puede confirmar que la temperatura de Curie aumenta conforme lo hace la temperatura de recocido, presentando una dependencia prácticamente lineal.

Con todo esto se podría afirmar que los tratamientos térmicos de recocido afectan a la transformación martensítica de nuestra aleación molida, y a la temperatura de Curie, a través de la evolución del orden atómico y de la eliminación de deformaciones y defectos. Como sabemos, la transición magnética está íntimamente relacionada con el orden atómico de la aleación. Se debe a que la colocación de los átomos de manganeso influye en el carácter magnético de la aleación. Por tanto, dependiendo del grado de orden de la aleación, los átomos de manganeso estarán colocados en distintos lugares, por lo que el carácter magnético cambiará, y con ello la temperatura de Curie.

En resumen, podemos decir que la deformación mediante molienda mecánica afecta de forma considerable a la transformación martensítica de nuestra aleación Ni-Mn-Ga, ya que, al introducir deformaciones y tensiones mediante molienda, la entalpía y entropía de la transformación se ven fuertemente reducidas. Sin embargo, hemos demostrado que, mediante tratamientos térmicos de recocido hasta diferentes temperaturas, es posible recuperar gran parte de esa transformación en la muestra molida en polvo. Esta recuperación de la entalpía y entropía de la transformación martensítica en la muestra molida en polvo es debida a que la muestra sufre procesos de ordenamiento atómico y de eliminación de deformación y defectos al calentarla hasta altas temperaturas.

En lo que respecta a las propiedades magnéticas, se ha demostrado que la deformación mediante molienda mecánica no tiene ningún efecto sobre el valor de la temperatura de Curie. Sin embargo, la deformación influye en la imanación de la muestra, de manera que cuanto mayor sea la deformación menor será el valor de imanación. Se ha demostrado que la aleación, con un recocido hasta 400°C, es capaz de recuperar parte de la imanación perdida con la molienda, a través de la evolución del orden atómico y de la eliminación de deformaciones y defectos.

5. CONCLUSIONES

1. ELABORACIÓN DE LAS ALEACIONES

En primer lugar, se ha logrado la elaboración de dos aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$, de manera que la transformación martensítica de una de las aleaciones se produjese por debajo de temperatura ambiente y la transformación martensítica de la otra se produjese por encima de dicha temperatura. La elaboración se ha llevado a cabo a partir de elementos puros, ya que estas aleaciones no están comercializadas. Ha sido necesario preparar los elementos por separado para su posterior fusión en el horno de arco y ser cuidadosos en cada tratamiento realizado para obtener aleaciones óptimas.

2. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

Gracias al S.A.I. se ha realizado un análisis microestructural para obtener la composición final de ambas aleaciones. Además se ha comprobado que ninguna de ellas presentaba precipitados ni anomalías que pudiesen influir en su comportamiento.

A parte de este análisis, también se ha observado la transformación martensítica mediante el Microscopio Óptico del laboratorio, asegurando de forma visual su existencia, además de hacerlo mediante termogramas de DSC y medidas en el magnetómetro SQUID. Por último, se ha realizado una estimación del tamaño de grano de la aleación en su forma original y molida mediante micrografías del Microscopio Óptico.

3. INFLUENCIA DE LA MOLIENDA MECÁNICA EN LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA Y EN LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Se puede concluir que la deformación mediante molienda mecánica afecta de forma considerable a la transformación martensítica de nuestra aleación Ni-Mn-Ga, ya que, al introducir deformaciones, defectos y tensiones mediante molienda, la entalpía y entropía de la transformación se ven fuertemente reducidas, y presumiblemente la fracción volúmica de fase que transforma.

En lo referente a las propiedades magnéticas, se ha demostrado que la deformación mediante molienda mecánica no tiene ningún efecto sobre el valor de la temperatura de Curie. Es decir, no tiene ningún efecto sobre la transición magnética que experimenta la aleación. Sin embargo, la molienda mecánica influye en la imanación de la muestra, de manera que cuanto mayor sea la deformación menor será el valor de imanación.

4. PROCESOS DE RECOVERY DE DEFECTOS A ALTA TEMPERATURA

Se ha demostrado que, mediante tratamientos térmicos de recocido a altas temperaturas, es posible recuperar gran parte de la entalpía y entropía asociadas a la transformación martensítica en la aleación molida en polvo. Esta recuperación de la

entalpía y entropía de la transformación martensítica en la aleación molida en polvo es debida a que la aleación sufre procesos de ordenamiento atómico y de eliminación de deformación y defectos al calentarla hasta altas temperaturas.

En cuanto a las propiedades magnéticas, se ha demostrado que la aleación, con un recocido hasta 400°C, es capaz de recuperar la imanación perdida con la molienda mecánica, a través de la evolución del orden atómico y de la eliminación de deformaciones y defectos.

5. APLICABILIDAD

Por un lado, se ha demostrado que la molienda mecánica es un método viable para la obtención de partículas de tamaño micrométrico que presenten transformación martensítica. Se sabe que la reducción del tamaño de grano es una vía para la mejora de las propiedades mecánicas de las aleaciones del sistema Ni-Mn-Ga. Por lo tanto, la molienda mecánica constituye un primer paso para la obtención de policristales de grano fino mediante una posterior compactación.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L.C. Chang, T.A. Read, *Trans. AIME*. 191 (1951) 47.
- [2] G. Kurdjumov, Khandros, *V.J. of Metal*. 449 (1959) 7.
- [3] C.M. Wayman, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, ed. T.W. Duering, K.N. Melton, D. Stockel, C.M. Wayman, Butterwoth-Heinemann Ltd. 1990.
- [4] A. Olander, *Z. Kristall*. 83 (1932) 145.
- [5] A.B. Greninger, *Nature* 141 (1938), p. 38.
- [6] W.J. Buehler, F.E. Wang, *Ocean. Eng.* (1967) 105.
- [7] K. Ullakko, J.H. Huang, C.Kanter, R.C. O’Handley, V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1966.
- [8] M.F. Osmond, “Methode generale pour l’analyse micrographique des aciers au cabone”, *Arts Chimiques* 94 (1895) 480.
- [9] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformations*, ed. M. Fine, M. Meshi, y C. Wayman, Academic Press, 1978.
- [10] C.M. Wayman, *Introduction to crystallography of martensitic transformations*. New York: MacMillan 1964.
- [11] K. Otsuka, C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, ed. K. Otsuka y C.M. Wayman, Cambridge University Press 1999.
- [12] C.M. Wayman, *Progress in Materials Science* 36, (1992) p. 203-224.
- [13] A.L. Roytburd, *Mater. Scie. Eng. A* 127 (1990) 229.
- [14] A.L. Rpytburd, *J. Phys. IV France* C8 (1995) C8.
- [15] J.W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys*, ed. (Pergarmon Press, Oxford, 1975)
- [16] A.L. Roytburd, *J. Phys. IV France* 6 (2006) C1-11-C1-25.
- [17] A. Planes, L. Manosa, *Sol. Stat. Phys.* 55 (2001) 159.
- [18] J.R. Patel, M. Cohen, *Acta Metall.* 1 (1953) 531.
- [19] K. Ullakko, *J. Mater. Eng. Performance* 5 (1996) 405.

- [20] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 5 (1903) 220.
- [21] M. Elfazani, M. DeMarco, S. Jha, G.M. Julina, J.W. Blue, *J. Appl. Phys* 52 (1981) 2043.
- [22] F.A. Hames, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 3705.
- [23] J. Soltys, *Acta. Phys. Polonica.* A 46 (1974) 383.
- [24] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, “Chrystal structure of the Heusler alloys”, *Proc. R. Soc. London.* A144 (1934) 340.
- [25] F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5 (1903) 219.
- [26] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, M.S. Peak, “Magnetic order and phase transformation in Ni_2MnGa ”, *Philos. Mag. B* 49 (1984) 295.
- [27] R.W. Overhosler, M. Wutting, D.A. Neimann, *Scripta Mater* (1999) 40:1095.
- [28] V.V. Khovailo, T. Takagi, A.N. Vasilev, H. Miki, M. Matsumoto, R. Kainuma, *Phys. Stat. Sol* 2001 (a) 183. R1.
- [29] O. Soderberg, M. Friman, A. Sozinov, M. Lanska, Y. Ge, M. Hamalainen, et al. *Z. Metallkd* (2004) 95:724.
- [30] D.L. Schagel, Y.L. Wu, W. Zhang, T.A. Lograsso, *J. Alloys Comp* (2000) 312:84.
- [31] V.A. Chernenko, E. Cesari, V.V. Kokorin, Vitenko in *Scripta Metal* (1995) 33:1239.
- [32] N. Lanska, O. Soderberg, A. Sozinov, Y. Ge, K. Ullakko, V.K. Lindroos, *J. Appl Phys* (2004) 95:8074.
- [33] Chernenko Va. *Scripta Mater* 1999; 40:425.
- [34] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, G.J. Cuello, *Acta Materialia* 55 (2007) 3883.
- [35] V. Sánchez-Alarcos, J.I. Pérez-Landazábal, C. Gómez-Polo, V. Recarte, *J. of Mag. Mater. Mater.* 320, e160 (2008).
- [36] V. Sánchez-Alarcos, J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, J.A. Rodriguez Velamazán, V.A. Chernenko, *J of Phys: Condensed Mater* 23 (2010) 166001.
- [37] V. Sánchez-Alarcos, J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, *Materials Science Forum* 684, 85 (2011).

